

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR

ITAMAR TOMIO NECKEL

**CRESCIMENTO E MORFOLOGIA DE LIGAS DE $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$
ELETRODEPOSITADAS SOBRE Si(111) TIPO-n**

CURITIBA

2009

ITAMAR TOMIO NECKEL

**CRESCIMENTO E MORFOLOGIA DE LIGAS DE $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$
ELETRODEPOSITADAS SOBRE Si(111) TIPO-n**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia. Área de Concentração: Ciências e Engenharia de Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho

CURITIBA

2009

TERMO DE APROVAÇÃO

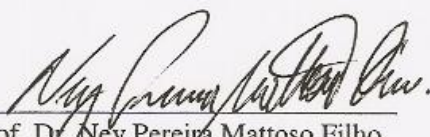


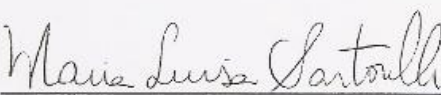
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

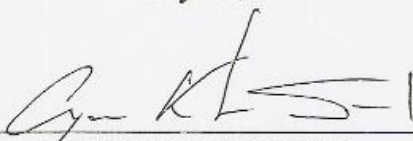
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos três dias do mês de abril de 2009, na Sala PE-03 Departamento de Física - Setor de Ciências Exatas - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima sexagésima quinta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Ney Pereira Mattoso Filho (UFPR), Cyro Ketzer Saul (UFPR), Maria Luiza Sartorelli (UFSC). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Itamar Tomio Neckel** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**Crescimento e Morfologia de Ligas de $\text{CO}_x\text{Fe}_{100-x}$ Eletrodepositadas sobre Si(111) Tipo-n**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 03 de abril de 2009.


Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho
Orientador


Prof. Dr. Maria Luiza Sartorelli
Examinador


Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul
Examinador

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Ney Pereira Mattoso Filho, pelo apoio durante a realização deste trabalho.
- Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas análises por MEV e EDS.
- Ao professor Irineu Mazzaro do Laboratório de Ótica de Raios-X e Instrumentação, pela disponibilização do difratômetro de raios-X.
- Ao Alex Boiarski Cezar, pela ajuda no forno utilizado nos tratamentos térmicos.
- Aos amigos do LANSEN, que de alguma forma, ajudaram no andamento deste trabalho.
- A Fernanda Vicentini Tuoto, minha namorada, pelo apoio moral e imensa paciência, principalmente nos momentos finais deste trabalho.
- A Capes pelo apoio financeiro.

Sumário

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO	15
CAPITULO 2 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	21
2.1 ELETROQUÍMICA	21
2.1.1 Fundamentos e Conceitos	21
2.1.2 Modelos de Dupla Camada Elétrica	26
2.1.3 Transporte de Massa	28
2.1.4 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria.....	31
2.1.5 Nucleação e Crescimento	35
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	40
2.2.1 Difração de Raios-x (XRD).....	41
2.2.2 Microscopia de Força atômica (AFM).....	44
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
2.2.4 Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS).....	47
2.2.5 Caracterização Elétrica dos Filmes Finos	48
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	50
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	50
3.1.1 Preparação das Amostras.....	50
3.1.2 Tratamento Térmico	54
3.1.3 MEV e EDS	55
3.1.4 AFM.....	56
3.1.5 XRD.....	56
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 ELETRODEPOSIÇÕES DE $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 100$)	57
4.1.1 Ciclovoltametria e Cronoamperometria	57

4.1.2 Difração de Raios-X (XRD)	62
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)	67
4.2 ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA $Co_{70}Fe_{30}$	75
4.2.1 Nucleação e Crescimento	76
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
4.2.3 Microscopia de Força Atômica	83
4.3 ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA $Co_{90}Fe_{10}$	84
4.3.1 Nucleação e Crescimento	84
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	88
4.3.3 Microscopia de Força Atômica	90
4.4 MONITORAMENTO IN-SITU DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO NOS FILMES FINOS DAS LIGAS $Co_{70}Fe_{30}$ E $Co_{90}Fe_{10}$.	92
CONCLUSÕES.....	99
TRABALHOS PUBLICADOS	101
TRABALHOS FUTUROS.....	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a eletrodeposição potenciostática de filmes finos das ligas Co_xFe_{100-x} ($0 < x < 100$) assistida por luz, diretamente sobre silício monocristalino tipo-n com orientação (111). Para isso, foram utilizadas soluções aquosas contendo sulfato de cobalto hepta-hidratado $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ e sulfato ferroso amoniacal $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ à concentração de 500 mmol/litro , fixa em todos os experimentos. Foram utilizados como aditivos na solução: sacarina sódica a 5 gL^{-1} , ácido bórico H_3BO_3 a 500 mmol/L e Na_2SO_4 a 130 mmol/l . Foi realizada a caracterização eletroquímica, estrutural, química e morfológica das ligas de Co_xFe_{100-x} ($0 < x < 100$). A partir da análise dos voltamogramas obtidos é possível observar que o potencial (Ag/AgCl) em que ocorre a codeposição da liga CoFe aumenta a medida que a quantidade de cobalto na solução diminui. A análise dos transientes de corrente duplamente normalizados permite observar que o processo de nucleação é instantâneo, havendo melhor concordância com o modelo de nucleação para as altas concentrações de cobalto. Os difratogramas indicam que a quantidade de cobalto na liga influencia na estrutura cristalina, promovendo as transições $CCC \rightarrow CFC \rightarrow HC$, à medida que a quantidade de cobalto na liga aumenta. Entretanto a fase CFC aparece em várias composições, forçada pelo substrato. As imagens de MEV mostram mudanças significativas na morfologia dos depósitos à medida que a quantidade de cobalto diminui, pois os cristalitos tornam-se mais facetados. A análise composicional das ligas pela técnica de EDS mostra a linearidade entre a composição nominal da solução e a composição do filme. Não sendo observado o fenômeno da codeposição anômala. Em particular foi realizada a caracterização eletroquímica, química, morfológica, estrutural e elétrica das ligas $Co_{70}Fe_{30}$ e $Co_{90}Fe_{10}$. Essas ligas foram eletrodepositadas em diferentes potenciais catódicos, sendo que em $-1,29 \text{ V}$ para $Co_{70}Fe_{30}$ e $-1,23 \text{ V}$ para $Co_{90}Fe_{10}$, a nucleação é instantânea e os núcleos possuem forma hemisférica. Pela técnica de AFM foi possível obter a rugosidade rms de 10 nm para a liga $Co_{70}Fe_{30}$ e 26 nm para a liga $Co_{90}Fe_{10}$. As medidas de resistência elétrica *in-situ* mostram a formação de silicetos a altas temperaturas para ambas as ligas.

ABSTRACT

The aim of this work is the potentiostatic electrodeposition photo-assisted of Co_xFe_{100-x} ($0 < x < 100$) alloys thin films directly on n-type silicon single crystal with (111) orientation. The electrolytes were prepared from reagent analytical grade chemicals using bidestilated water and consisted of boric acid, sodium sulfate, metal sulfates ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$ and $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ at 50mmol/L) and sodium saccharin as organic additive. In addition were carried out the follow analyses: the electrochemical, structural, chemistry and morphological characterization of Co_xFe_{100-x} ($0 < x < 100$) alloys. Voltammogram analysis shows the potential (Ag/AgCl), in which occurs the co-deposition of the alloy CoFe, increases as the amount of cobalt in solution decreases. Potentiostatic current transient curves suggest an instantaneous nucleation; there is a better agreement with the nucleation model for high concentrations of cobalt. X-ray diffraction measurements shows the increase of the cobalt fraction in the alloy influences the crystal structure, promoting the transitions $CCC \rightarrow CFC \rightarrow HC$. However the CFC phase visibly appears in several compositions. This fact may be induced by the substrate orientation. The images of SEM show significant changes in the morphology of the deposits with the cobalt amount decrease, evidencing crystallites more faceted for high iron concentration in the alloys. The EDS analysis shows the linearity between the nominal composition of the solution and the film composition, not being observed the anomalous co-deposition phenomenon. In particular, were carried out the electrochemical, chemical, morphological, structural and electrical characterization of $Co_{70}Fe_{30}$ e $Co_{90}Fe_{10}$ alloys. These alloys had been electrodeposited on different cathodic potentials: - 1.29 V for $Co_{70}Fe_{30}$ and -1.23V for $Co_{90}Fe_{10}$. In both, the nucleation is instantaneous and the nuclei have a hemispherical shape. The AFM analysis reveals a roughness rms of 10 nm for the alloy $Co_{70}Fe_{30}$ and 26 nm for the alloy $Co_{90}Fe_{10}$. Measures of electrical resistance in-situ show ternary silicides being formed at 560 °C to $Co_{70}Fe_{30}$ and 490 °C to $Co_{90}Fe_{10}$ alloy, respectively.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: A) EVOLUÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE BITS DO DISCO RÍGIDO E B) ESQUEMA DE COMO É GRAVADA A INFORMAÇÃO EM UM <i>HD</i> ...	16
FIGURA 2: A) ESQUEMA BÁSICO DE UMA CÉLULA ELETROLÍTICA E B) CÉLULA ELETROLÍTICA DE TRÊS ELETRODOS UTILIZADA EM EXPERIMENTOS POTENCIOSTÁTICOS.....	23
FIGURA 3: ESQUEMA BÁSICO DE UM ELETRODO DE REFERÊNCIA AG/AGCL COMBINADO MOSTRANDO SEUS COMPONENTES.	25
FIGURA 4: MODELOS DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA: A) MODELO DE HELMHOLTZ B) MODELO DE GOUY E CHAPMAN C) MODELO DE STERN D) MODELO DE GRAHAME.....	27
FIGURA 5: ESQUEMA DOS TRÊS PROCESSOS DE TRANSPORTE DE MASSA NO INTERIOR DA SOLUÇÃO.	29
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DA FORMA DO POTENCIAL IMPOSTO AO ELETRODO DE TRABALHO DURANTE A OBTENÇÃO DE UM VOLTAMOGRAMA CÍCLICO.....	32
FIGURA 7: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DO DEPÓSITO, EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO E OXIDAÇÃO DO ELETRODO.....	33
FIGURA 8: TRANSIENTE DE CORRENTE OBTIDO EM UMA DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA DE COBALTO E FERRO SOBRE SILÍCIO.	35
FIGURA 9: CURVAS TEÓRICAS SEGUNDO O MODELO DE SHARIFKER E HILLS PARA A NUCLEAÇÃO INSTANTÂNEA E PROGRESSIVA.....	38
TABELA 1: RELAÇÃO DOS VALORES ESPERADOS PARA OS COEFICIENTES α e n DA EQUAÇÃO $I = \alpha t^n$ PARA DIFERENTES MODOS DE CRESCIMENTO E FORMA DOS NÚCLEOS.	40
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DIFRATÔMETRO NA GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO.....	41
FIGURA 11: ESQUEMA BÁSICO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM UM MATERIAL COM PLANOS CRISTALINOS SEPARADOS POR UMA DISTÂNCIA D	42

FIGURA 12: DIFRATOGRAMA INDEXADO, MOSTRANDO OS PICOS DE DIFRAÇÃO CORRESPONDENTES A ALGUNS PLANOS CRISTALINOS DA LIGA <i>Co70Fe30</i> ELETRODEPOSITADA SOBRE SI (111).....	43
FIGURA 13: ESQUEMA BÁSICO DO MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA ³⁹	45
FIGURA 14: ESQUEMA GERAL DO MEV.....	46
FIGURA 15: TÍPICO EXPECTRO DE EDS OBTIDO PARA UMA AMOSTRA DE <i>Co80Fe20</i> ELETRODEPOSITADA SOBRE SI (111).....	47
FIGURA 16: REPRESENTAÇÃO DAS VARIÁVEIS NECESSÁRIAS PARA O CÁLCULO DA RESISTÊNCIA DE FOLHA.....	48
FIGURA 17: ESQUEMA QUE REPRESENTA O ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NAS MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE FILMES FINOS PELO MÉTODO DAS QUATRO PONTAS.....	49
FIGURA 18: ESQUEMA DE LIMPEZA E MONTAGEM DO SUBSTRATO NA LÂMINA DE AÇO INOXIDÁVEL.....	51
FIGURA 19: ESQUEMA DE MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO ESTUDO ELETROQUÍMICO: CÉLULA ELETROQUÍMICA, POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO E COMPUTADOR.	53
FIGURA 20: ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NAS MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA <i>IN-SITU</i>	55
FIGURA 21: CICLOVOLTAMETRIAS OBTIDAS PARA DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO NA SOLUÇÃO AQUOSA, COMPOSTA POR: COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARIANA SÓDICA A 0,5 g/L, <i>H3BO3</i> A 500mmol/L E <i>Na2SO4</i> a 130 mmol/l.	58
FIGURA 22: VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEPÓSITO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE COBALTO NA SOLUÇÃO.	59
FIGURA 23: TRANSIENTES DE CORRENTE OBTIDOS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE COBALTO NA SOLUÇÃO AQUOSA, COMPOSTA POR: COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARIANA SÓDICA A 0,5 g/L, <i>H3BO3</i> A 500mmol/L E <i>Na2SO4</i> a 130 mmol/L.	60
FIGURA 24: TRANSIENTES DE CORRENTE DUPLAMENTE NORMALIZADOS PARA INVESTIGAR OS PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS APARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E	

COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A 0,5 g/L, H3B03 A 500mmol/L E Na2SO4 a 130 mmol/l.....	61
FIGURA 25: DIFRATOGRAMAS PARA FILMES DE COBALTO E FERRO 100 AT % E DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO NA LIGA $CoxFe_{100-x}$	63
FIGURA 26: DIFRATOGRAMA MOSTRANDO EM DETALHE O PICO MAIS INTENSO PARA AS LIGAS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE COBALTO.	63
FIGURA 27: TAMANHO DE GRÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBALTO PARA AS DIFERENTES ESTRUTURAS PRESENTES NOS FILMES: CCC, CFC E HC.....	64
FIGURA 28: COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO DE REDE DAS DIFERENTES FASES PRESENTES NAS LIGAS $CoxFe_{100-x}$ [$0 < x < 100$]......	66
FIGURA 29: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA FILMES FINOS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO: A-B) CO 100% AT, C-D) CO 90% AT, E-F) CO 80% AT, ELETRODEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A 0,5 g/L, H3B03 A 500mmol/L E Na2SO4 a 130 mmol/l, DURANTE 100S.	68
FIGURA 30: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA FILMES FINOS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO: A) 70 CO AT %, B-C) 60 CO AT %, D-E) 50 CO AT %, ELETRODEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A 0,5 g/L, H3B03 A 500mmol/L E Na2SO4 a 130 mmol/l, DURANTE A) 100S, B-C) E D-E) 40S.	69
FIGURA 31: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA FILMES FINOS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO: A-B) 40 CO AT %, C-D) 30 CO AT %, E-F) 20 CO AT %, ELETRODEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A 0,5 g/L, H3B03 A 500mmol/L E Na2SO4 a 130 mmol/l, DURANTE 40S DE DEPÓSITO.....	70
FIGURA 32: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA FILMES FINOS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO: A-B-C CO 10% AT, D-E FERRO 100% AT, ELETRODEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A 0,5 g/L, H3B03 A 500mmol/L E Na2SO4 a 130 mmol/l, DURANTE 40 S DE DEPÓSITO.....	71

TABELA 2: ANÁLISE COMPOSICIONAL DA LIGA $Co_{80}Fe_{20}$ OBTIDA PELA TÉCNICA DE EDS	72
FIGURA 33: ANÁLISE COMPOSICIONAL PELA TÉCNICA DE EDS DO COBALTO PRESENTE NAS LIGAS E COMPARAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO NOMINAL DA SOLUÇÃO.....	73
FIGURA 34: TRANSIENTES DE CORRENTE OBTIDOS PARA DIFERENTES POTENCIAIS EM RELAÇÃO AO AG/AGCL , NA ELETRODEPOSIÇÃO DE $Co_{70}Fe_{30}$ SOBRE SILÍCIO.	75
FIGURA 35: TRANSIENTES DE CORRENTES DUPLAMENTE NORMALIZADOS PARA AVALIAR O PROCESSO DE NUCLEAÇÃO DOS DEPÓSITOS.....	76
FIGURA 36: TRANSIENTES DE CORRENTE EM ESCALA LOGARÍTMICA PARA OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES n E α DA EQUAÇÃO $I = \alpha t^n$ PARA A LIGA $Co_{70}Fe_{30}$	77
FIGURA 37: COEFICIENTES α E n DA RELAÇÃO $I = \alpha t^n$ OBTIDOS A PARTIR DOS TRANSIENTES DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE $Co_{70}Fe_{30}$	78
FIGURA 38: FIGURA 35: MICROGRAFIAS DA LIGA $Co_{70}Fe_{30}$, EM DIFERENTES TEMPOS DE DEPÓSITO Á -1,29 V: A) 0,5S, B) 1,5S, C) 2,5S E D) 5S EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO, CRESCIMENTO E COALESCÊNCIA DOS NÚCLEOS.....	80
FIGURA 39: EVOLUÇÃO NO TEMPO DAS ESTRUTURAS MOSTRADAS NA FIGURA 35.....	81
FIGURA 40: A) MICROGRAFIA E B) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS NÚCLEOS PARA A AMOSTRA COM TEMPO DE DEPÓSITO DE 0,5S. C) MICROGRAFIA E D) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS PARA A AMOSTRA COM 5S DE DEPÓSITO.	82
FIGURA 41: IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA LIGA $Co_{70}Fe_{30}$ COM UM TEMPO DE DEPÓSITO DE 100S E A UM POTENCIAL CATÓDICO DE -1,29V.....	83
FIGURA 42 A) TRANSIENTES DE CORRENTE OBTIDOS NAS ELETRODEPOSIÇÕES POTENCIOSTÁTICAS EM DIFERENTES POTENCIAIS PARA A LIGA $Co_{90}Fe_{10}$ E B) TRANSIENTES DUPLAMENTE NORMALIZADOS PARA O ESTUDO DO PROCESSO DE NUCLEAÇÃO	85

FIGURA 43: TRANSIENTES DE CORRENTE EM ESCALA LOGARITMICA PARA OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES n E α DA EQUAÇÃO ESPERADA $I = \alpha t n$, PARA A LIGA $Co_{90}Fe_{10}$	86
FIGURA 44: COEFICIENTES α E n DA RELAÇÃO $I = \alpha t n$ OBTIDOS A PARTIR DOS TRANSIENTES DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE $Co_{90}Fe_{10}$	87
FIGURA 45: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPÓSITO DA LIGA $Co_{90}Fe_{10}$ SOB POTENCIAL CATÓDICO DE -1,23V: A) 0,5S B) 1,0S C)1,5S D) 5,0S E E) EVOLUÇÃO NO TEMPO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS.....	89
FIGURA 46: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA A LIGA $Co_{90}Fe_{10}$ COM TEMPO DE DEPÓSITO DE 100S EM UMPOTENCIAL CATÓDICO DE -1,23V	90
FIGURA 48: MONITORAMENTO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS DE COBALTO E FERRO A) $Co_{70}Fe_{30}$ E B) $Co_{90}Fe_{10}$. NO DETALHE SÃO MOSTRADOS OS PICOS ATRIBUIDOS A FORMAÇÃO DE SILICETOS.....	94
FIGURA 49: A) TRATAMENTO ISOTÉRMICO A 540 °C POR 3 HORAS B) DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA TRATADA ISOTERMICAMENTE MOSTRANDO QUE NÃO HÁ FORMAÇÃO DE SILICETOS. ISTO PARA A LIGA $Co_{70}Fe_{30}$	95
FIGURA 50 A) TRATAMENTO ISOTÉRMICO A TEMPERATURA DE 650 °C POR 1,5 HORAS E B) DIFRATOGRAMAS MOSTRANDO A FORMAÇÃO DE SILICETOS NA TEMPERATURA DE 650°C. AMBOS PARA A LIGA $Co_{70}Fe_{30}$	96
FIGURA 51: RESISTÊNCIA DE UM FILME DE OURO DE APROXIMADAMENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	98

LISTA DE SIGLAS

MR – MAGNETO RESISTENCE

TMR – TUNEL MAGNETO RESISTANCE

GMR - GIANT MAGNETO RESISTANCE

HD – HARD DISK

PMA – PERPENDICULAR MAGNETIC ANISOTROPY

IBM – INTERNATIONAL BUSINESS MACHINE

CVD - CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

MBE – MOLECULAR BEAM EPITAXY

WE – WORK ELECTRODE

CNTR – COUNTER ELECTRODE

RE – REFERENCE ELECTRODE

XRD – X-RAY DIFRACTION

MEV – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

EDS – ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA

AFM – ATOMIC FORCE MICROSCOPY

AC – ALTERNATING CURRENT

CFC – CUBICA DE FACE CENTRADA

HC – HEXAGONAL COMPACTA

CCC – CÚBICA DE CORPO CENTRADA

RMS - ROOT MEANS SQUARE

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO

Os grandes avanços que ocorreram nas últimas décadas na tecnologia de armazenamento e leitura de dados podem ser atribuídos à pesquisa e ao desenvolvimento de nanoestruturas magnéticas, dentre as quais se destacam os filmes finos magnéticos. A pesquisa em filmes finos magnéticos foi intensificada desde a descoberta de fenômenos como a magnetoresistência gigante (Giant Magneto Resistance-GMR)¹, magnetoresistência túnel (Tunel Magneto Resistance - TMR)² e anisotropia magnética perpendicular (Perpendicular Magnetic Anisotropy - PMA)³. Esses fenômenos são responsáveis pelo desenvolvimento tecnológico na miniaturização dos dispositivos, na ultra-alta densidade de dados gravados em dispositivos magnéticos e na alta velocidade de acesso e transmissão de dados.

Antes da descoberta do efeito GMR, o físico inglês Sir William Thomson ou Lord Kelvin (1824-1907) descobriu uma pequena variação na resistência elétrica de um material com a aplicação de um campo magnético, o que foi denominado de Magnetoresistência (MR)⁴. Estudos realizados pelo físico francês Michel Jullière mostraram a existência de grandes efeitos de MR ao estudar o tunelamento entre filmes ferromagnéticos, havendo, alternadamente, camadas semi-isolantes entre os filmes magnéticos. A MR detectada nesse sistema deu origem à Magnetoresistência Túnel (TMR)⁵. Atualmente o estudo da MR é realizado em materiais nanoestruturados em multicamadas de filmes finos, e este efeito é chamado de GMR, devido à grande variação na resistência elétrica do sistema.

Os avanços no desenvolvimento de discos rígidos (*Hard Disk- HD*) com alta densidade de dados são atribuídos ao sensor GMR desenvolvido na década de 90. Essa densidade atualmente foi expandida com a utilização de filmes magnéticos ultrafinos com PMA, pois a gravação de dados na vertical reduz significativamente o tamanho dos “bits”. A Figura 1 mostra a evolução da quantidade de dados gravados em *HD*, desde sua criação pela IBM na década de 50, e a tecnologia atual de gravação de dados^{6,7}, evidenciando os sensores de gravação e de leitura assim como o filme fino com PMA.

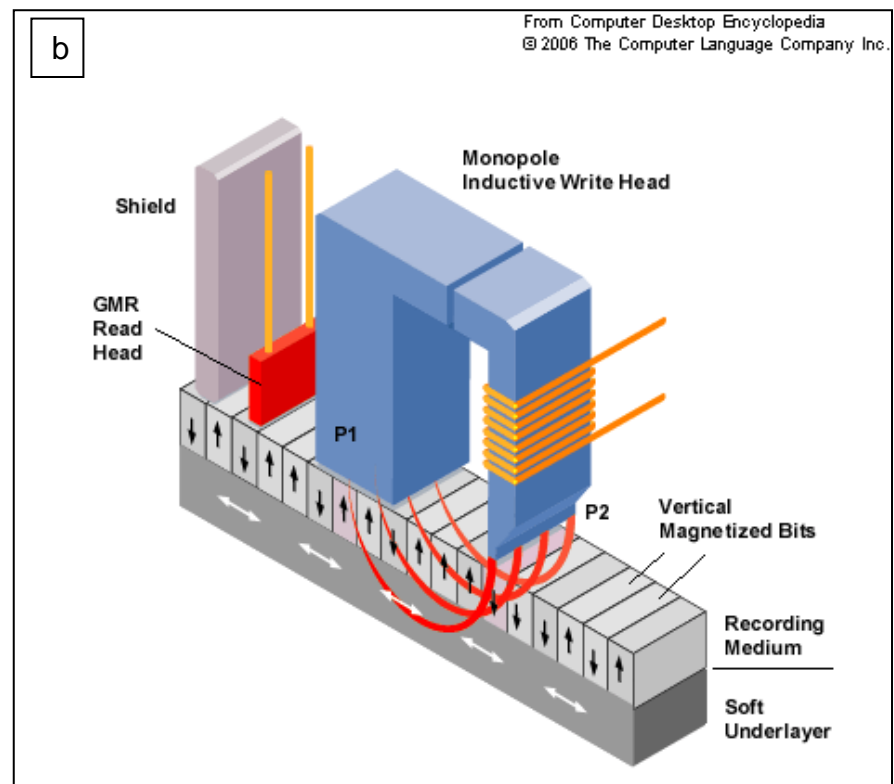
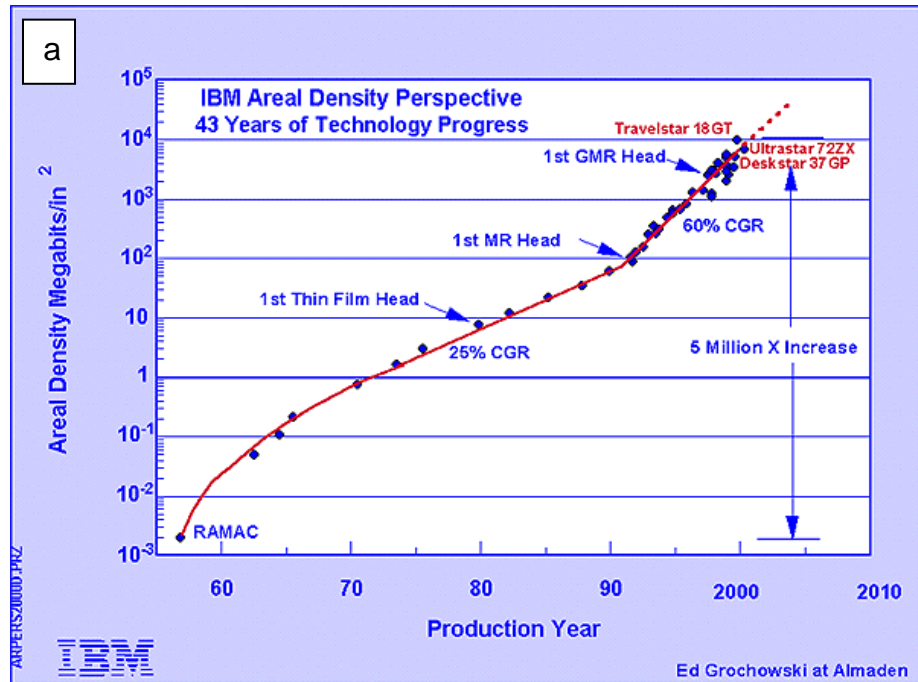


FIGURA 1: A) EVOLUÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE BITS DO DISCO RÍGIDO E B) ESQUEMA DE COMO É GRAVADA A INFORMAÇÃO EM UM HD.

Devido ao desenvolvimento dessas tecnologias a comunidade científica, nos últimos anos, tem dado grande atenção aos filmes finos magnéticos, especialmente aos da liga CoFe e CoFeNi, conhecidos como materiais magnéticos moles (*soft magnetic materials*). Multicamadas dessas ligas, em proporções atômicas adequadas, podem ser aplicadas em sensores magnetoresistivos, que são utilizados nos cabeçotes de leitura de *HDs*, isto é, são materiais fundamentais na fabricação do sensor GMR mostrado na figura 1(b) ⁸.

Atualmente diversas técnicas são utilizadas na produção de filmes finos. Algumas são caracterizadas pelo ótimo controle da deposição, sendo que a maioria está concentrada na deposição a vácuo. Uma das mais conhecidas é a Epitaxia por Feixe Molecular (“Molecular Beam Epetaxy” MBE). Está técnica garante controle dos parâmetros do depósito, o que possibilita a formação de filmes finos com as características desejadas. Outras técnicas têm destaque na produção de filmes finos, como por exemplo, Pulverização Catódica (*Sputtering*), Deposição Química por Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD) muito utilizada. Estas são técnicas de deposição em vácuo, e possuem alto preço de implementação e manutenção, o que encarece o processo para a produção em escala industrial dos dispositivos que utilizam filmes finos.

Devido à necessidade de reduzir o custo de produção de filmes finos, muitos pesquisadores procuram desenvolver materiais a partir de técnicas de baixo custo, sendo que a eletroquímica é uma das principais técnicas utilizadas. Esta técnica possui baixo custo de implementação, manutenção, sendo possível trabalhar a temperatura e pressão ambientes. A eletroquímica também proporciona controle simultâneo da espessura dos depósitos havendo a possibilidade de produzir camadas ultra-finas da ordem de monocamada e camadas epitaxiais. Desta forma a eletroquímica é uma boa alternativa para a produção de filmes finos e multicamadas consolidando-se como uma técnica versátil e de baixo custo o que a torna candidata a produção de filmes finos em escala industrial.

No que tange à qualidade e pureza dos depósitos produzidos por eletroquímica, essa técnica é comparável às técnicas que utilizam ultra-alto vácuo, como é o caso da MBE. Isto foi demonstrado por Schindler *et.al.* ⁹ que comparou as propriedades magnéticas de filmes finos de cobalto eletrodepositados sobre cobre,

com as de filmes crescidos também sobre cobre pela técnica de MBE. Os resultados mostram que há uma boa concordância entre as magnetizações de saturação dos filmes produzidos por eletroquímica e MBE. A magnetização aumentou linearmente com a espessura dos depósitos, o que era esperado. Entretanto a diferença mais significativa foi na coercividade que variou linearmente com a espessura dos depósitos, e apresentou valor dez vezes maior que nos filmes produzidos por MBE. Esses resultados demonstram a eficiência da eletroquímica, o que a consolida como uma técnica muito promissora na produção de filmes finos com alto grau de qualidade.

Os filmes finos das ligas CoFe e CoFeNi são materiais promissores para produção de cabeçotes de gravação, pois apresentam propriedades magnéticas compatíveis com as requeridas pela tecnologia de gravação de dados, isto é, alta magnetização de saturação, baixo campo coercivo e baixo efeito magnetostrictivo. Foi demonstrado nos últimos anos que os filmes finos das ligas de CoFe e CoFeNi produzidos pela técnica de eletroquímica possuem propriedades magnéticas comparáveis às dos filmes finos produzidos por outras técnicas de deposição. Para filmes com proporções atômicas que variam de 29-49 de Co at. %, é possível observar alta magnetização de saturação B_s (2.4T) e baixo campo coercivo^{10,11,12,13}.

A magnetização de saturação da liga ternária CoFeNi está na faixa de 1.6 T a 2.2 T, isto para baixas concentrações de nickel, embora o campo coercivo da liga CoFeNi seja menor que o da liga CoFe, podendo assumir um valor menor que 2,0 Oe^{14,15}, acompanhado por um baixo efeito magnetostrictivo, ou seja, uma variação muito pequena das dimensões do filme fino dessa liga com a aplicação de um campo magnético. Todavia, na liga CoFe com 90 Co at% esse efeito é praticamente nulo¹⁶.

Além da aplicação em cabeçotes de gravação e sensores de leitura de dados em dispositivos magnéticos, os filmes finos magnéticos podem ser de interesse para a tecnologia baseada em semicondutores, como por exemplo, o silício, que é a base para a produção de dispositivos integrados. Esses filmes crescidos sobre silício, especialmente para as ligas de cobalto e ferro, podem formar silicetos, quando submetidos a temperaturas acima da ambiente. Esses materiais possuem algumas características que os tornam interessantes, tais como: baixa resistividade, facilidade

de formação, resistência à oxidação, baixa resistência de contato, boa estabilidade térmica. O que justifica sua utilização em contatos ôhmicos, barreira Schottky, interconexões e barreiras de difusão¹⁷.

Os silicetos podem ser formados a partir de metais refratários, metais nobres e quase-nobres. Os mais comuns aplicados em dispositivos eletrônicos são: TiSi_2 (C49-C54), WSi_2 , Co_2Si , CoSi_2 , NiSi , NiSi_2 , MoSi_2 , TaSi_2 . Dentre os citados anteriormente o siliceto de cobalto (CoSi_2) é aplicado em circuitos integrados como contato de fonte e dreno^{18,19,20}. Os silicetos de ferro ricos em silício nas fases $\alpha\text{-FeSi}_2$ e $\beta\text{-FeSi}_2$ são semicondutores, sendo de grande interesse no ramo da optoeletrônica, pois seu *band gap* está em torno de 0,87 eV²¹. Já os silicetos ternários de CoFe, com diferentes fases ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$, $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}_2$), apresentam boas propriedades elétricas, magnéticas e térmicas²². Em resumo, filmes finos e multicamadas de materiais magnéticos possuem aplicações em diferentes áreas, como discos magnéticos para gravação de dados, cabeçotes de gravação e leitura de dados e circuitos integrados.

Esse trabalho tem dois objetivos principais. O primeiro é a produção de filmes finos das ligas $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ [$0 \leq x \leq 100$] pela técnica de eletrodeposição potencioestática, diretamente sobre substrato semicondutor de silício tipo-n com orientação (111), assim como a caracterização eletroquímica, morfológica, estrutural e química desses filmes. Cabe ressaltar que estes foram eletrodepositados a partir de soluções aquosas e na presença de aditivos orgânicos e eletrólito suporte a fim de melhorar o acabamento dos depósitos. Eletrodepositar metais sobre semicondutores é um grande desafio, devido à alta resistência elétrica e baixa densidade de portadores na banda de condução do substrato. Desta forma, há a necessidade da eletrodeposição ser assistida por luz, isto para que elétrons da banda de valência sejam excitados para a banda de condução, proporcionando assim uma maior oferta de elétrons para os cátions da solução. O segundo objetivo é realizar medidas de resistência elétrica durante os tratamentos térmicos nos filmes finos eletrodepositados, isto para as ligas $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ e $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$. Essas medidas serão realizadas pelo método das quatro pontas, em regime de corrente alternada (AC - Alternating Current).

Este trabalho está dividido em quatro capítulos. No primeiro é descrito os fundamentos da técnica utilizada na produção dos filmes finos, ou seja, a eletroquímica. No segundo capítulo é apresentado o fundamento das técnicas utilizadas na caracterização eletroquímica, estrutural, morfológica e química dos filmes finos eletrodepositados. No capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras e nas medidas de resistência elétrica e os procedimentos para a caracterização estrutural por XRD, morfológica por AFM e MEV e química por EDS.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões sobre a eletrodeposição dos filmes finos, sendo que estes resultados estão divididos em três partes. Primeiramente é apresentada a produção e a caracterização eletroquímica, estrutural, morfológica e química das ligas Co_xFe_{100-x} [$0 \leq x \leq 100$], na seção 4.1. A segunda parte tange a produção e a caracterização de duas ligas em especial: a $Co_{70}Fe_{30}$ e $Co_{90}Fe_{10}$, sendo apresentados os resultados da caracterização dessas ligas nas seções 4.2 e 4.3. A terceira parte é apresentada na seção 4.4 e mostra os resultados e discussões do monitoramento da resistência elétrica durante os tratamentos térmicos para as ligas $Co_{70}Fe_{30}$ e $Co_{90}Fe_{10}$.

CAPITULO 2 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 ELETROQUÍMICA

2.1.1 Fundamentos e Conceitos

O objeto de estudo da eletroquímica são os fenômenos químicos que envolvem a separação de cargas elétricas. Em muitos casos esta separação de cargas leva à transferência de cargas na superfície de um eletrodo. Geralmente as reações de transferência de cargas ocorrem em eletrodos diferentes separados fisicamente e imersos num condutor iônico ou eletrólito. Tipicamente os eletrodos podem ser formados por metais sólidos (Pt, Al, Cu), metais líquidos (Hg, Amalgamas), carbono (grafite) e semicondutores (Si) ²³. Quando uma espécie perde elétrons ocorre o que chamamos de oxidação, os elétrons perdidos foram transferidos para outra espécie, ocorrendo a redução. Estes processos envolvendo perdas e ganhos de cargas elétricas ocorrem nos eletrodos, que podem atuar somente como doadores, promovendo a redução de um cátion, ou como sorvedouro de cargas, o que leva à oxidação de um ânion, pois esse ânion transfere carga ao eletrodo.

Todos esses processos descritos anteriormente podem ser expressos por meio de uma reação eletroquímica de oxi-redução, que resulta das meias reações eletroquímicas em cada eletrodo, para as espécies oxidadas e reduzidas, e pode ser escrita como:



onde *O* e *R* são as espécies oxidadas e reduzidas respectivamente e *n* o número de elétrons envolvidos na reação. As reações de oxidação e redução ocorrem na célula

de maneira heterogênea, ou seja, em eletrodos diferentes, e a transferência de cargas ocorre na interface eletrodo/eletrólito.

Para que haja redução, os elétrons devem possuir uma energia mínima para serem transferidos. Isto significa que deve ser imposto um potencial negativo ao eletrodo que doará elétrons para que ocorra redução. Entretanto, para a oxidação o nível desocupado deve apresentar uma energia máxima de forma que possa receber elétrons das espécies na solução. Isto equivale a aplicar um potencial positivo ao eletrodo onde ocorrerá a oxidação. Os valores dos potenciais aplicados podem ser controlados externamente, desta forma é possível controlar o sentido em que a reação ocorrerá²⁴.

Quando são realizados experimentos em que há controle do potencial aplicado, o principal objetivo é monitorar a corrente elétrica que flui a um determinado eletrodo. Esta corrente se deve a mudanças no estado de oxidação das espécies eletroativas, sendo denominada de corrente faradaica, ou seja, obedece a lei de Faraday (i.e. a reação de 1mol da substância envolve uma carga de $n \times 96.487$ Coulombs). A corrente faradaica é uma medida direta da taxa das reações de oxi-redução nos eletrodos. A medida da corrente (I) em função do potencial (V) de excitação fornece um gráfico chamado voltamograma ($I \times V$). Quando a corrente é medida, em um potencial fixo, a resposta em função do tempo é chamada de transiente de corrente. Os voltamogramas e os transientes de corrente serão estudados mais detalhadamente na seção 2.1.4. Os processos que não envolvem troca de cargas elétricas são denominados não-Faradaicos e não serão estudados neste trabalho^{25,26}.

As células eletroquímicas podem ser classificadas em dois tipos: as células Galvânicas e as Eletrolíticas. Quando a célula converte espontaneamente a energia obtida numa reação química em corrente elétrica, tem-se uma célula galvânica. Sempre que é necessário fornecer energia elétrica (potencial elétrico), usando uma fonte de tensão externa a célula para direcionar as reações nos eletrodos, convertendo energia elétrica em energia química, tem-se uma célula eletrolítica. Nesta célula, tipicamente composta por no mínimo dois eletrodos, o pólo positivo (ânodo) e o pólo negativo (cátodo), ocorre a eletrólise das espécies eletroativas. Tais células são utilizadas industrialmente na eletrólise de metais em galvanoplastia, que

consiste no recobrimento de objetos metálicos por outros metais, também na purificação de metais e eletrossíntese. Os termos eletrodeposição e eletrocristalização são freqüentemente utilizados para designar a redução cátion, presente num determinado eletrólito, sobre a superfície de um eletrodo. Nesse estudo, em todas as medidas, foi utilizada a célula eletrolítica. A Figura 2-a mostra uma típica célula eletrolítica e seus componentes (eletrodos, fonte de energia elétrica, eletrólito).

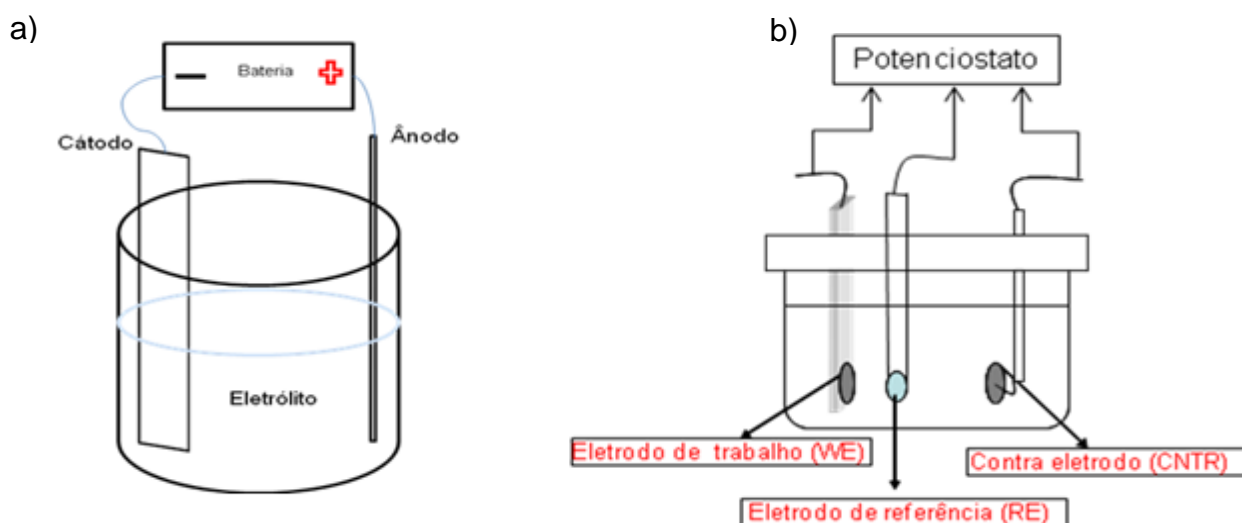


FIGURA 2: A) ESQUEMA BÁSICO DE UMA CÉLULA ELETROLÍTICA E B) CÉLULA ELETROLÍTICA DE TRÊS ELETRODOS UTILIZADA EM EXPERIMENTOS POTENCIOSTÁTICOS.

Experimentos em que a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo é mantida constante são denominados potenciostáticos, e para que isto ocorra há a necessidade de introduzir um terceiro eletrodo, chamado de eletrodo de referência que será estudado mais adiante. O controle do potencial é realizado pelo potenciostato que também mede a corrente que flui no sistema. Quando a corrente que flui a um determinado eletrodo é mantida constante, por meio do ajuste de potencial, o experimento é denominado galvanostático. Nesse trabalho optou-se pelo modo potenciostático, pois assim é possível controlar a espécie iônica a ser reduzida assim como espessura, por meio da carga depositada ou da corrente que flui ao eletrodo.

Nas células eletrolíticas o cátodo é chamado de eletrodo de trabalho e o ânodo de contra eletrodo. A Figura 2-b mostra uma célula eletrolítica de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (Work Electrode, WE), eletrodo de referência (Reference Electrode, RE) e o contra eletrodo (CNTR).

O contra eletrodo é constituído de um material inerte na faixa de potencial que se deseja trabalhar. Geralmente utiliza-se platina (Pt), para que não ocorra eletrodeposição no contra-eletrodo. Sua função é exclusivamente de fonte ou sorvedouro de elétrons.

O eletrodo de referência (RE) fornece um valor de potencial constante à célula eletrolítica. Isto é necessário por que a diferença de potencial entre eletrodo de trabalho e contra-eletrodo varia devido à mudança na resistência elétrica da solução, o que ocorre devido à cinética de transferência de massa e redução dos íons. Assim a carga é flutuante na frente do eletrodo de trabalho provocando um potencial efetivo diferente daquele imposto entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. Deste modo, outros potenciais podem ser medidos em relação a este potencial de referência. É indispensável que este eletrodo possua um potencial de referência estável com a temperatura e o tempo. Também não devem ocorrer reações químicas envolvendo os componentes do eletrólito e o eletrodo de referência. Desta forma é possível manter constante o sobrepotencial imposto ao eletrodo de trabalho (WE).

A comunidade científica internacional adota como eletrodo padrão o eletrodo de hidrogênio (Standard Hydrogen Electrode, SHE). Mas na prática trabalhar com eletrodo de hidrogênio pode ser complicado. Deste modo, utilizam-se os chamados eletrodos de segundo tipo ou eletrodos metálicos. Esses eletrodos consistem em um eletrodo metálico em contato com uma solução contendo anions que formam um sal moderadamente solúvel com os íons metálicos. Devido ao baixo produto de solubilidade do sal, o potencial torna-se muito estável.

A Figura 3 mostra o eletrodo $Ag|AgCl|Cl^-$. Este eletrodo consiste em um filamento de prata recoberto com uma camada de cloreto de prata imerso num eletrólito de cloreto de potássio. Todo o conjunto está envolto por um de vidro que possui uma junção de membrana polimérica ou uma cerâmica porosa que atua como

ponte salina. É comum encontrar esses eletrodos de referência combinados com sensor de pH. O sensor de pH fica envolto pelo eletrodo de referência²⁷. A meia-reação para o eletrodo de referência é dada por:

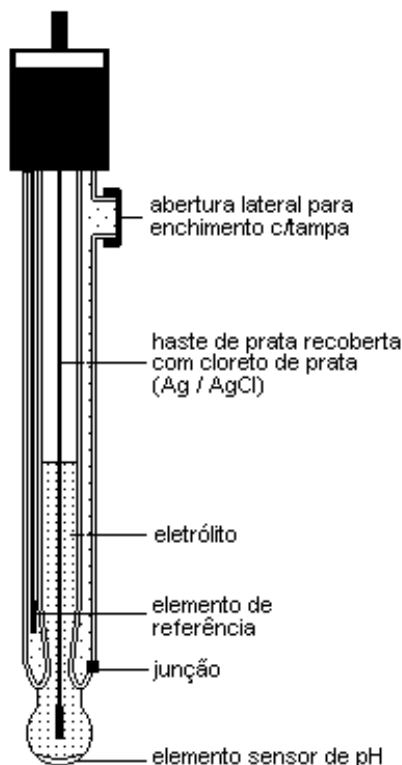
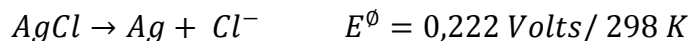


FIGURA 3: ESQUEMA BÁSICO DE UM ELETRODO DE REFERÊNCIA AG/AGCL COMBINADO MOSTRANDO SEUS COMPONENTES²⁸.

Na caracterização eletroquímica há um grande interesse nas reações que ocorrem no eletrodo de trabalho, pois é nesse eletrodo que os íons presentes na solução são reduzidos tornando-se elementos neutros (eletrodeposição). Para que seja possível eletrodepositar certo material, os íons da solução devem apresentar energia suficiente para vencer o potencial de equilíbrio do eletrodo. Essa energia adicional é transferida aos íons da solução por meio da aplicação de um sobrepotencial entre eletrodo de trabalho e contra eletrodo, mas medido em relação ao eletrodo de referência. Esse potencial de equilíbrio pode surgir devido à formação da dupla camada elétrica entre o eletrodo e o eletrólito.

Alguns modelos que tentam explicar como se dá a distribuição espacial de cargas na interface eletrodo/eletrólito serão apresentados na próxima seção.

2.1.2 Modelos de Dupla Camada Elétrica

A primeira tentativa de descrever o arranjo espacial de cargas elétricas na interface eletrodo- eletrólito foi realizada por Helmholtz em 1853. Este modelo trata tal distribuição como um capacitor de placas paralelas. Na verdade somente uma das placas realmente existe, sendo formada pelo eletrodo, e a outra placa é formada por íons de mesmo sinal especificamente adsorvidos na interface. O plano paralelo ao eletrodo, que corta o centro dos íons adsorvidos a uma distância x_H do eletrodo é denominado plano interno de Helmholtz (IHP), sendo x_H a distância entre as placas do capacitor²⁹.

Este modelo possui dois problemas centrais: a negligência das interações que ocorrem além da primeira camada de íons adsorvidos, e também a não menção à concentração do eletrólito. Outra limitação é a não dependência do acúmulo de cargas na interface, com o potencial aplicado, pois para um capacitor de placas paralelas a capacitância depende exclusivamente de fatores geométricos. A Figura 4-a mostra a disposição espacial das cargas segundo o modelo de Helmholtz.

Após a proposta feita por Helmholtz surgiu de maneira independente o modelo proposto por Gouy e Chapman (modelo da camada difusa). Este modelo tem seu foco principal justamente nos problemas do modelo de Helmholtz, pois Gouy e Chapman consideram a influência do eletrólito e do potencial aplicado na capacitância da dupla camada. Desta forma, a dupla camada não seria compacta, mas teria espessura variável, sendo que os íons podem se mover livremente. Os resultados experimentais obtidos se ajustam melhor a este modelo, mas não totalmente. A Figura 4-b mostra a disposição espacial das cargas segundo o modelo da camada difusa.

Outro modelo surgiu com Stern, que combinou o modelo de Helmholtz e Gouy-Chapman. Neste modelo Stern considerou que a dupla camada era formada

por uma camada compacta próxima ao eletrodo e uma camada difusa que se estendia até o interior da solução. A distância x_H do eletrodo é onde ocorre a transição entre as duas zonas (compacta e a difusa). Neste modelo o plano que está a essa distância é denominado plano externo de Helmholtz (OHP). Fisicamente isto equivale a dois capacitores associados em série, um formado pela camada difusa e outro formado pela camada compacta. A Figura 4-c mostra a dupla camada elétrica segundo o modelo de Stern. Mesmo Stern distinguindo os íons adsorvidos no eletrodo e os da dupla camada foi Grahame que desenvolveu o modelo que é constituído por três regiões: a região dos íons especificamente adsorvidos (íons mais próximos ao eletrodo - IHP), a região dos íons solvatados e não-especificamente adsorvidos (OHP) e a região difusa que está fora do OHP. A Figura 4-d mostra a dupla camada elétrica segundo o modelo de Grahame²⁴.

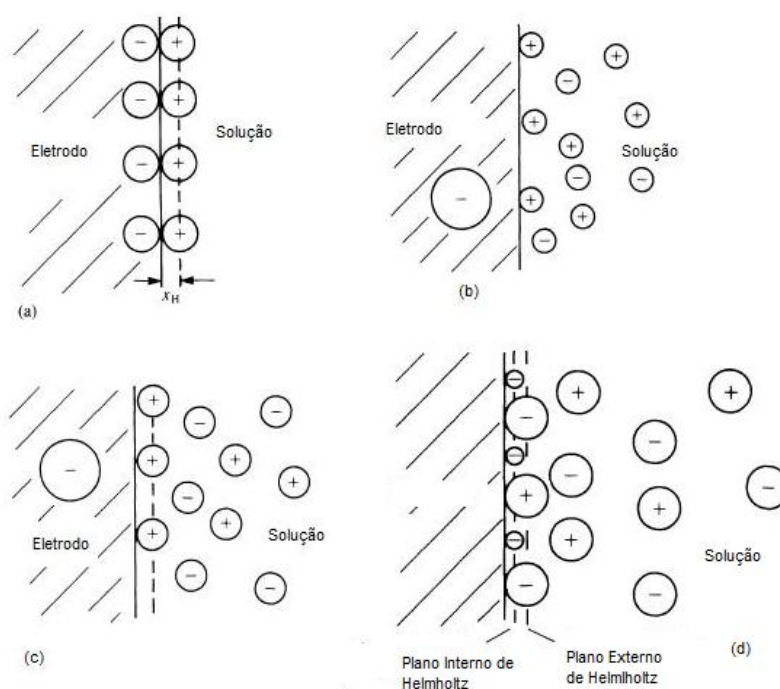


FIGURA 4: MODELOS DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA: A) MODELO DE HELMHOLTZ B) MODELO DE GOUY E CHAPMAN C) MODELO DE STERN D) MODELO DE GRAHAME²⁴.

Descrevemos até agora, como ocorre a transferência de cargas na interface eletrodo-eletrólito para que haja a redução de um determinado íon sobre a superfície do eletrodo, bem como, os modelos que tratam da distribuição espacial de cargas na interface.

Na seção seguinte será apresentado o movimento dos íons entre cátodo e ânodo, que é de fundamental importância na dinâmica dos sistemas eletroquímicos, pois sempre é desejável que haja controle sobre os sistemas estudados.

2.1.3 Transporte de Massa

O transporte de massa no interior do eletrólito quando um íon se move de um lugar para outro é descrito basicamente por três diferentes processos:

- *Difusão*: movimento espontâneo dos íons sob influência do gradiente de concentração, ou seja, de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração, tendendo a anular o gradiente de concentração.
- *Migração*: movimento das partículas carregadas que estão sob influência de um campo elétrico externo.
- *Convecção*: transporte de massa devido ao gradiente de densidade do fluido (convecção natural), ou devido a movimentos de vibração e rotação dos eletrodos (convecção forçada)

Os processos de difusão e convecção podem ocorrer para todas as espécies presentes no eletrólito, entretanto a migração ocorre apenas para partículas eletricamente carregadas. A figura 5 representa os três processos de transporte de massa em eletrólitos³⁰.

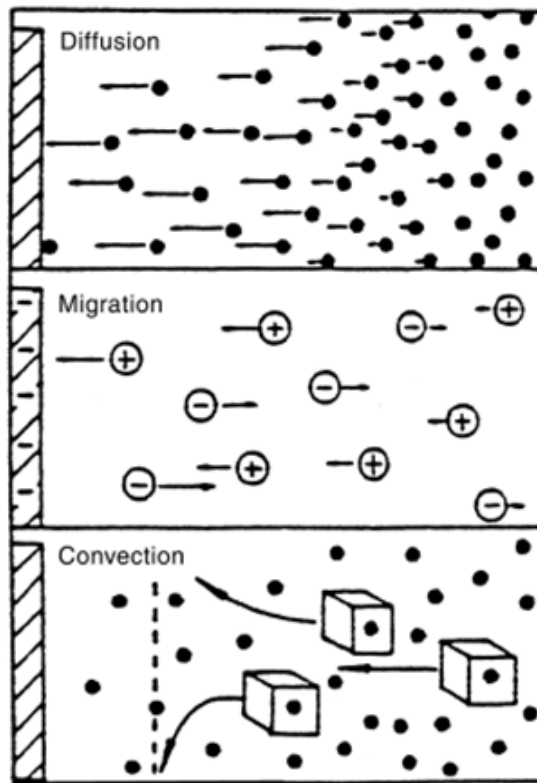


FIGURA 5: ESQUEMA DOS TRÊS PROCESSOS DE TRANSPORTE DE MASSA NO INTERIOR DA SOLUÇÃO ³⁰.

Durante o processo de redução dos íons no catodo (considerando íons positivos e a célula eletrolítica) há uma diminuição na concentração na interface levando ao surgimento do gradiente de concentração, que por sua vez é responsável pelo processo de difusão dos íons da região mais concentrada para a região menos concentrada. O fluxo das espécies pode ser obtido pela primeira lei de Fick para a difusão, e pode ser escrita como:

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} \quad (2.1)$$

Onde:

$J(x)$ é o fluxo das espécies ($\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)

D é o coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})

$\frac{\partial C(x)}{\partial x}$ é o gradiente de concentração (mol cm^{-4})

A lei de Fick descreve bem o fluxo das espécies quando o gradiente de concentração é o parâmetro de maior relevância na equação do fluxo das espécies. Entretanto, na presença de um sobrepotencial aplicado externamente é necessário considerar também o efeito da migração iônica, pois há fluxo de espécies devido à presença do campo elétrico. Isso leva a adição de um termo extra na lei de Fick, que pode ser reescrita como:

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} + t_N \left(\frac{i}{nF} \right) \quad (2.2)$$

Onde o termo $t_N \left(\frac{i}{nF} \right)$ representa a contribuição da migração iônica no fluxo total.

Sendo que,

t_N é o número de transporte

i é a densidade de corrente (Acm^{-2})

F é a constante de Faraday (C mol^{-1})

n é a valência da espécie considerada

Para que o efeito da migração iônica seja diminuído ou quase anulado, faz-se necessário utilizar um sal inerte, ácido ou base, escolhido de maneira apropriada para a faixa de sobrepotencial em que se deseja trabalhar. O sal é adicionado ao eletrólito em altas concentrações fazendo com que o número de transporte tenda a

zero para as espécies eletroativas, pois o número de transporte representa a fração de corrente transportada por cada íon. Este número deve ser o menor possível para que o processo seja basicamente controlado por difusão³¹.

2.1.4 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

A técnica de voltametria cíclica é amplamente utilizada na obtenção de informações qualitativas das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos. Sua importância está na rapidez com que a informação sobre, a termodinâmica, processos de oxidação e redução, cinéticas das reações de transferência de elétrons, processos de adsorção, são obtidas. Geralmente para a caracterização eletroquímica de um sistema, a técnica de voltametria cíclica é a primeira técnica empregada, para que sejam determinados os potenciais de oxidação e redução das espécies eletroativas. No caso da eletrodeposição de metais, é de fundamental importância determinar o potencial de redução ou na faixa de potencial em que a redução dos íons ocorre (em experimentos potenciostáticos). A escolha do potencial pode influenciar as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho, alterando as características morfológicas e químicas do material eletrodepositado.

Voltametria cíclica, também chamada de ciclovoltametria, consiste em variar linearmente o potencial aplicado a um eletrodo estacionário imerso num eletrólito estático. Tal variação ocorre sempre em relação ao eletrodo de referência e pode ser repetida continuamente gerando vários ciclos. A Figura 6 mostra como varia o potencial imposto ao eletrodo de trabalho em relação ao tempo. Durante o ciclo de variação do potencial, o potenciostato mede a corrente que flui no eletrodo de interesse, obtendo como resposta um gráfico chamado de voltamograma cíclico ($I \times V$). Este gráfico depende de parâmetros químicos físicos e, como por exemplo, concentração do eletrólito e velocidade de varredura.

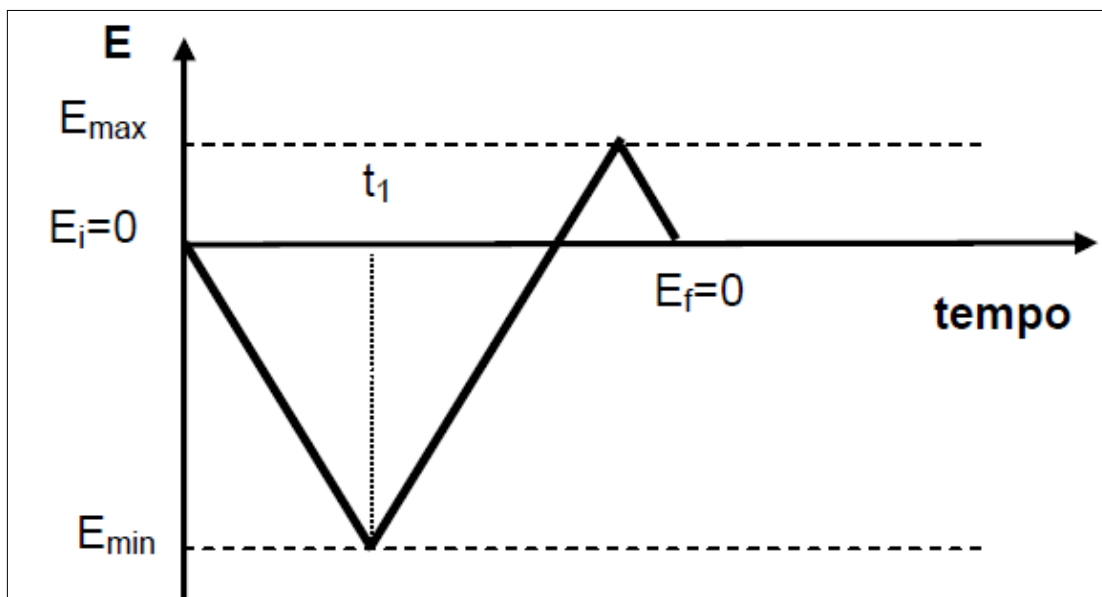


FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DA FORMA DO POTENCIAL IMPOSTO AO ELETRODO DE TRABALHO DURANTE A OBTENÇÃO DE UM VOLTAMOGRAMA CÍCLICO²⁶

A amplitude do potencial depende do que se deseja estudar. Devido à versatilidade da técnica é possível chegar a altos potenciais, sendo que a limitação é basicamente instrumental.

A Figura 7 mostra um típico voltamograma cíclico com apenas um ciclo, sob um potencial que varia de acordo com a função mostrada na Figura 6, obtido a partir de uma solução aquosa contendo predominantemente íons de cobalto e ferro (Co^{+2} e Fe^{+2}).

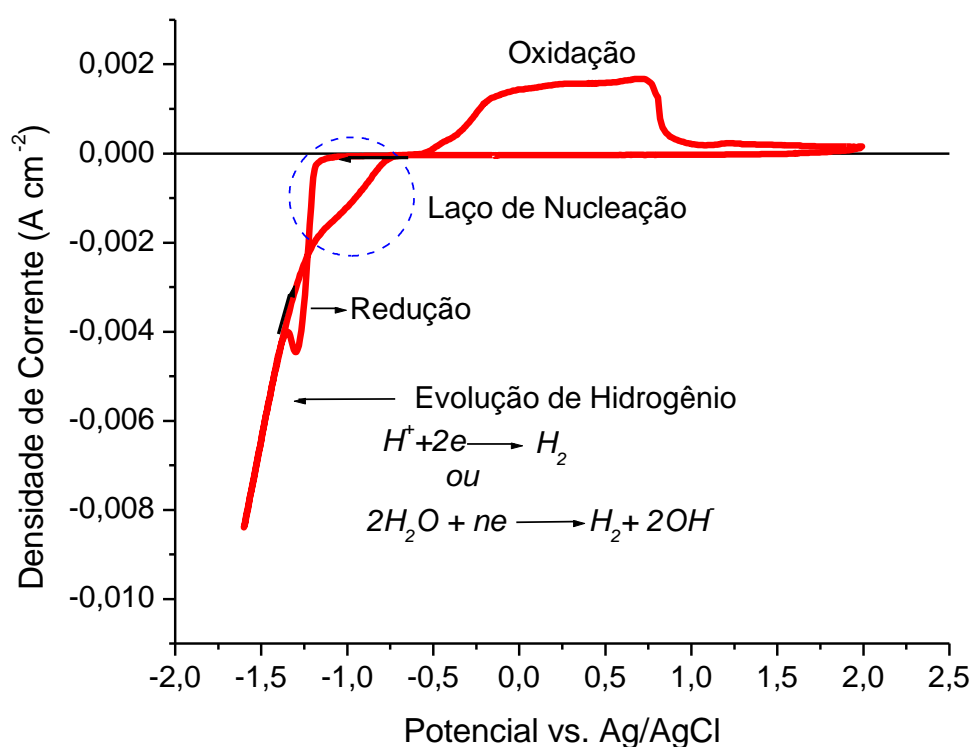


FIGURA 7: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DO DEPÓSITO, EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO E OXIDAÇÃO DO ELETRODO.

A varredura de potencial ocorre na direção de potenciais negativos para que seja possível identificar a faixa de potencial em que ocorrerá redução de íons metálicos no eletrodo. Essa redução ocorre somente a partir de um potencial inicial E_0 . Se a varredura inicia em um potencial menos negativo que E_0 não há redução ocorrendo no eletrodo, logo não há corrente fluindo na célula.

À medida que o potencial se torna mais negativo e atinge o potencial E_0 a corrente faradaica (corrente catódica) aumenta abruptamente devido à reação de redução dos íons no eletrodo. Os íons próximos à superfície do eletrodo são consumidos na reação de redução, e supridos pelos processos de difusão e

migração na solução, embora o regime seja dominado pela difusão. Em determinado momento a corrente diminui, pois a taxa de redução supera a taxa de difusão, voltando a aumentar rapidamente devido à evolução de hidrogênio. Após alcançar o potencial de reversão pode-se formar na volta, o laço de nucleação (ver Figura 7). Esse laço mostra que é possível reduzir os íons com um gasto menor de energia, pois o substrato está revestido com depósito. Em potenciais menos negativos há a presença de uma corrente anódica (corrente positiva) devido à remoção do depósito ou oxidação do eletrodo.

Para que seja possível eletrodepositar um material potenciostaticamente é necessário escolher o potencial na faixa de redução, ou seja, onde ocorreu o aumento brusco na corrente (ver Figura 7), e fixá-lo, medindo a corrente que flui na célula em função do tempo. O que se obtém como resposta é o transiente de corrente. Essa técnica também chamada de cronoamperometria, como mencionado na seção 2.1.1, permite controlar parâmetros importantes durante a eletrodeposição tais como: carga eletrodepositada e conseqüentemente a espessura do depósito, além da cinética de reação. Uma análise mais detalhada dos transientes fornece informações importantes sobre o modo de crescimento do depósito ou processos de nucleação.

A Figura 8 mostra um típico transiente de corrente obtido em uma eletrodeposição potencioestática no potencial catódico de 1,29V em relação ao eletrodo Ag/AgCl, para o mesmo eletrólito do voltamograma anterior. No início do processo a densidade de corrente aumenta devido ao consumo dos íons próximos ao eletrodo, atingindo um valor máximo em um dado instante, caracterizando a formação dos núcleos de depósito. A partir desse instante a corrente passa a ser limitada pela difusão iônica da camada difusa a região próxima ao eletrodo, o que leva a diminuição da corrente.

Na próxima seção será descrito como são formados primeiros os núcleos de depósito, e como é possível obter informação sobre o início do processo de crescimento a partir do estudo do perfil dos transientes de corrente.

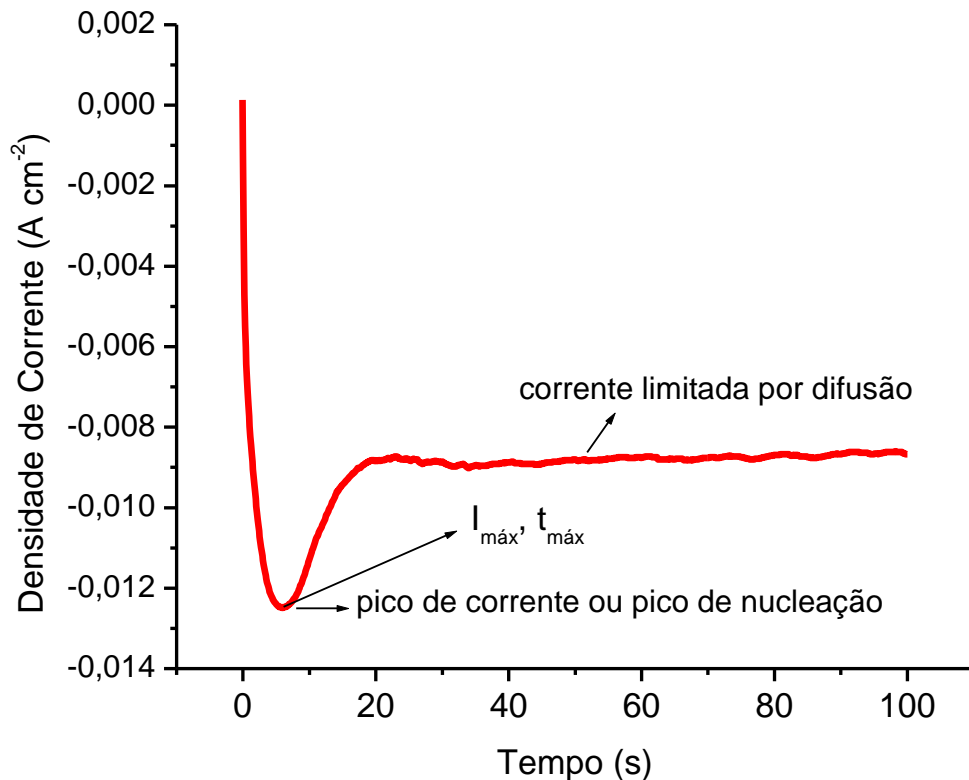


FIGURA 8: TRANSIENTE DE CORRENTE OBTIDO EM UMA DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA DE COBALTO E FERRO SOBRE SILÍCIO.

2.1.5 Nucleação e Crescimento

No início da eletrodeposição potencioestática há a formação dos primeiros núcleos de material no substrato e a partir desses núcleos crescerá o depósito. Essas duas etapas são de extrema importância para que haja controle sobre o processo de eletrodeposição. Algumas modelagens teóricas tentam descrever como se formam os núcleos no substrato e de que parâmetros dependem. Essas modelagens são extremamente importantes quando o material a ser eletrodepositado é diferente do eletrodo.

O modelo que descreve muito bem o comportamento de diversos sistemas foi proposto por Sharifker e Hills³². Nesse modelo os íons estão adsorvidos na superfície eletroativa, não totalmente neutralizados, sendo chamados de *adatomos*, e podem se mover na superfície procurando o sítio mais favorável energeticamente para formar um núcleo de depósito. A energia gasta nesse processo é chamada de

energia de nucleação³³. Segundo este modelo, esses núcleos podem ocupar somente áreas eletroativas resultando em um aumento da corrente, como pode ser observado na Figura 8, atingindo em determinado instante de tempo $t_{m\acute{a}x}$ um valor de corrente máximo $I_{m\acute{a}x}$, que é chamado de pico de nucleação. A partir daí a ocorre a diminuição da corrente devido a redução iônica na superfície do eletrodo, pois a corrente passa a ser limitada por difusão. Essa diminuição também ocorre pela redução da superfície eletroativa, devido à coalescência das zonas de difusão para os núcleos formados que estão crescendo e quando as zonas coalescem por completo a corrente atinge o regime estacionário³⁴.

A densidade de núcleos formados com o tempo indica o modo de nucleação. Quando a densidade de núcleos formados não varia com o tempo a nucleação é dita instantânea, e o depósito cresce a partir desses núcleos. Caso seja variante no tempo, a nucleação é chamada de progressiva. Neste caso o número de núcleos formados depende fortemente do potencial aplicado no eletrodo e da cinética de nucleação.

No modelo de Sharifker e Hills³² a densidade de corrente $I(t)$ para cada processo de nucleação tem uma dependência diferente com o tempo. Para a nucleação instantânea a densidade de corrente pode ser escrita como:

$$I(t) = \frac{zFD\frac{1}{2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left(-N_0\pi Dt(8\pi cV_m)^{1/2} \right) \right] \quad (2.3)$$

e para a nucleação progressiva tem-se que

$$I(t) = \frac{zFD\frac{1}{2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left(-\frac{2}{3}AN_0\pi Dt^2(8\pi cV_m)^{1/2} \right) \right] \quad (2.4)$$

Onde

z é a valência dos íons

F é a constante de Faraday

D é o coeficiente de difusão do íons na solução

c é a concentração do íon no volume da solução

V_m é o volume molar

N_0 é a densidade dos núcleos

AN_0 é a taxa de formação dos núcleos

Para se obter a informação sobre o modo de crescimento a partir do transiente de corrente, é necessário analisar o formato da curva dos transientes duplamente normalizados. A partir da análise da corrente máxima para os dois modos no modelo de Sharifker e Hills³² é possível reescrever as equações acima como:

Nucleação instantânea:

$$\frac{I^2}{I_{m\acute{a}x}^2} = \frac{1,9542}{t/t_{m\acute{a}x}} \{1 - \exp[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)]\}^2 \quad (2.5)$$

Nucleação progressiva:

$$\frac{I^2}{I_{m\acute{a}x}^2} = \frac{1,2254}{t/t_{m\acute{a}x}} \{1 - \exp[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2]\}^2 \quad (2.6)$$

As curvas teóricas obtidas a partir da utilização das equações 2.5 e 2.6 descrevem se a nucleação é instantânea e progressiva respectivamente, e são mostradas na figura 9. Estas curvas podem ser obtidas numa eletrodeposição potencioestática a partir dos transientes de corrente duplamente normalizados, ou seja, é necessário construir um gráfico de $\frac{I^2}{I_{m\acute{a}x}^2} \times \frac{t}{t_{m\acute{a}x}}$ e avaliar o perfil da curva.

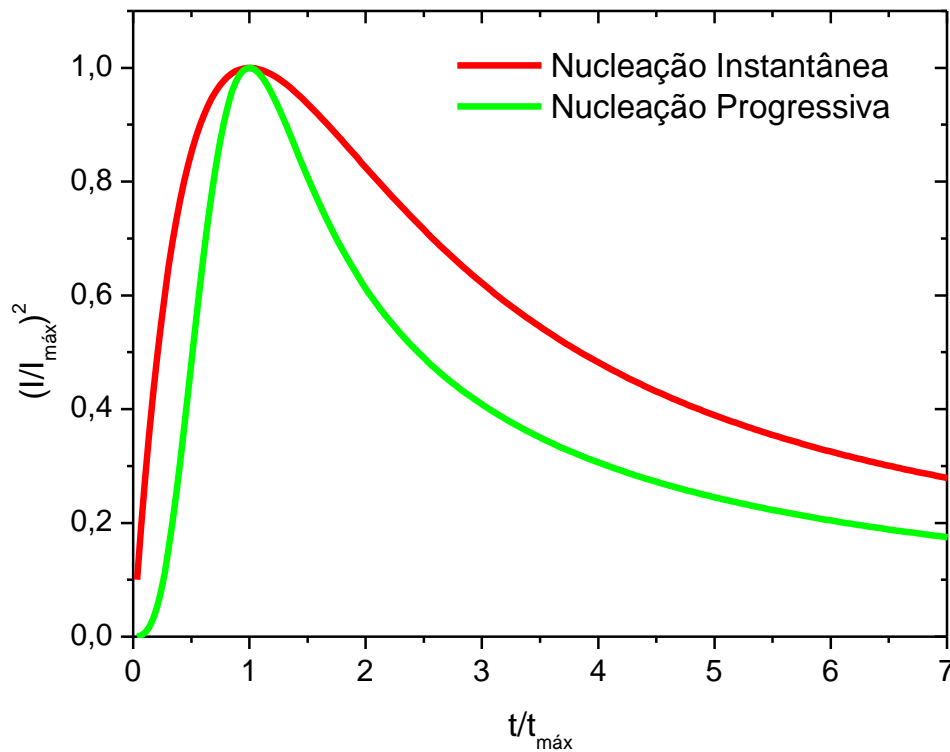


FIGURA 9: CURVAS TEÓRICAS SEGUNDO O MODELO DE SHARIFKER E HILLS PARA A NUCLEAÇÃO INSTANTÂNEA E PROGRESSIVA.

A partir de uma análise mais detalhada da corrente máxima $I_{m\acute{a}x}$ no processo de nucleação progressiva e instantânea é possível determinar expressões para o coeficiente de difusão, como mostrado abaixo, nas equações 2.7 e 2.8.

Nucleação Instantânea:

$$D = \frac{I_{m\acute{a}x}^2 t_{m\acute{a}x}}{0,1629(zFc)^2} \quad (2.7)$$

Nucleação progressiva:

$$D = \frac{I_{m\acute{a}x}^2 t_{m\acute{a}x}}{0,2598(zFc)^2} \quad (2.8)$$

Os coeficientes de difusão podem ser determinados experimentalmente a partir de $I_{m\acute{a}x}$ e $t_{m\acute{a}x}$ obtidos dos transientes de corrente.

No início da eletrodeposição, quando se formam os primeiros núcleos, espera-se que a corrente que flui na célula siga a relação $I = \alpha t^n$, onde α e n são constantes que podem informar o formato do núcleo e se o processo é limitado por difusão (planar ou esférica) ou pela cinética de reação. Na tabela abaixo estão os valores dessas constantes calculados para núcleos de formatos hemisféricos e cilíndricos, eletrodepositados de maneira instantânea ou progressiva com o processo limitado por difusão ou por cinética de reação^{35,36,37}.

TABELA 1: RELAÇÃO DOS VALORES ESPERADOS PARA OS COEFICIENTES α e n DA EQUAÇÃO $I = \alpha t^n$ PARA DIFERENTES MODOS DE CRESCIMENTO E FORMA DOS NÚCLEOS.

Creascimento	Forma do Núcleo	Nuc. Instantânea	Nuc. Progressiva
Controle Cinético	Cilindrico	$n = 1$ $\alpha = 2\pi z F V_m h N_0 k^2$	$n = 2$ $\alpha = 2\pi z F V_m h A N_0 k^2$
	Hemisférico	$n = 2$ $\alpha = 2\pi z F V_m^2 h A N_0 k^3$	$n = 3$ $\alpha = \frac{2}{3}\pi z F V_m h A N_0 k^3$
Limitado por difusão	Hemisférico – Difusão Planar	$n = \frac{1}{2}$ $\alpha = \frac{8}{\pi^2} z F V_m c^3 D^{3/2} N_0$	$n = \frac{3}{2}$ $\alpha = \frac{8}{3\pi^2} z F V_m c^3 D^{3/2} A N_0$
	Hemisférico – Difusão Esférica	$n = \frac{1}{2}$ $\alpha = \pi z F V_m^{1/2} (2cD)^{3/2} N_0$	$n = \frac{1}{2}$ $\alpha = \frac{4}{3}\pi z F V_m^{1/2} (cD)^{3/2} A N_0$

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

No estudo aqui apresentado foram utilizadas técnicas complementares a caracterização eletroquímica para avaliar as condições do filme eletrodepositado. No estudo estrutural utilizou-se a difração de Raios-X (X Ray Diffraction-XRD) para determinar a textura cristalográfica preferencial no processo de eletrodeposição, e de maneira qualitativa, a análise composicional. No estudo morfológico, foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy-SEM), utilizada para avaliar em extensão a reprodutibilidade dos depósitos, bem como registrar o início do processo de nucleação e a disposição dos cristalitos. A Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy – AFM) foi utilizada para avaliar a rugosidade dos filmes. Na caracterização química utilizou-se a técnica de Espectroscopia por Dispersão em Energia (Energy Disperson Spectroscopy-EDS), que fornece em porcentagem atômica a composição do material. A caracterização do transporte eletrônico foi realizada pelas medidas de resistência elétrica em função da temperatura, em regime de corrente alternada.

Uma breve descrição das técnicas de caracterização estrutural, química, morfológica e elétrica será apresentada nas subseções de 2.2.1 a 2.2.5.

2.2.1 Difração de Raios-x (XRD)

A técnica de difratometria de raios-X é muito importante no que tange a caracterização estrutural e composicional dos sólidos, isso se deve ao fato dos raios-x possuírem comprimento de onda comparável às distâncias interatômicas, que é da ordem de alguns angstroms. Nessa técnica o equipamento utilizado é chamado de difratômetro e um esquema simplificado é mostrado na Figura 10.

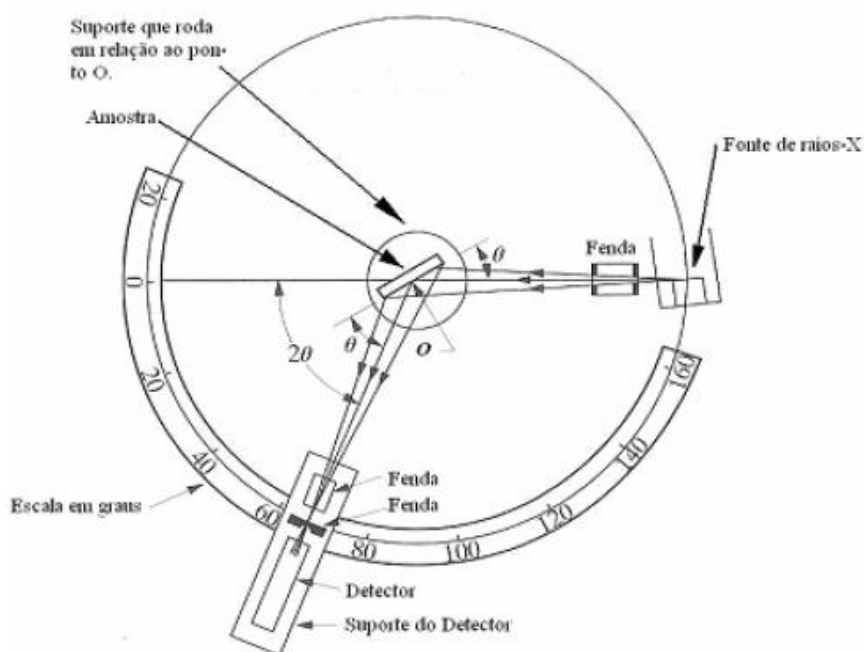


FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DIFRATÔMETRO NA GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO.

Os raios-X são gerados através da colisão de um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial em direção a um metal, freqüentemente chamado de alvo. Ao colidir, a formação dos raios-X se dá por dois mecanismos: primeiro, a desaceleração das partículas carregadas gera radiação, cujo comprimento de onda forma a parte contínua do espectro. Segundo, devido à interação dos elétrons com o material do alvo, que promovem transições eletrônicas que produzem fótons característicos destas transições, emitindo raios-X, específicos do elemento que compõe o alvo.

Vários materiais podem servir como alvo, como por exemplo, cobre, cobalto e cromo. Nesse estudo o alvo utilizado foi o alvo de cobre, que gera uma linha K_{α} intensa de comprimento de onda bem definido, $1,5418 \text{ \AA}$.

Quando o feixe de raios-X incide num sólido, há espalhamento em todas as direções e as ondas que estão em fase interferem de maneira construtiva e difratam pela rede cristalina do material, trazendo informações sobre a orientação cristalográfica e o tamanho dos cristallitos. A figura 11 mostra um esquema básico de um feixe de raios-X que difrata ao incidir em um sólido que possui estrutura cristalina bem definida.

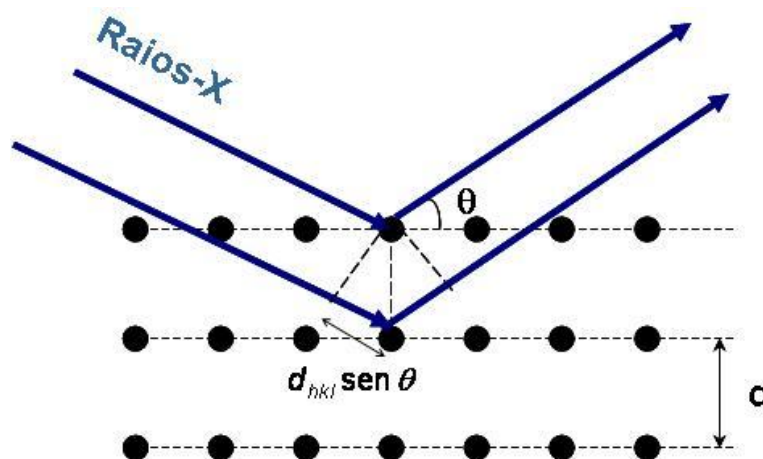


FIGURA 11: ESQUEMA BÁSICO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM UM MATERIAL COM PLANOS CRISTALINOS SEPARADOS POR UMA DISTÂNCIA D.

O feixe de raios-X incidente possui comprimento de onda λ e faz um ângulo θ em relação à superfície do sólido. Para que haja a interferência construtiva a

diferença entre o caminho dos feixes, que incidem em planos cristalinos paralelos e adjacentes diferentes dispostos a uma distancia d , deve ser múltiplo do comprimento de onda. Esta condição geométrica é conhecida como lei de Bragg, e pode ser escrita como

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

Experimentalmente, na difratometria é realizada uma medida do ângulo formado entre o feixe incidente e o difratado (2θ) em função da intensidade do feixe difratado. Como exemplo, a figura 12 mostra um difratograma indexado, ou seja, com os planos cristalinos identificados. Esse difratograma foi obtido para um filme fino de $Co_{70}Fe_{30}$ sobre Silício tipo-n com orientação (111).

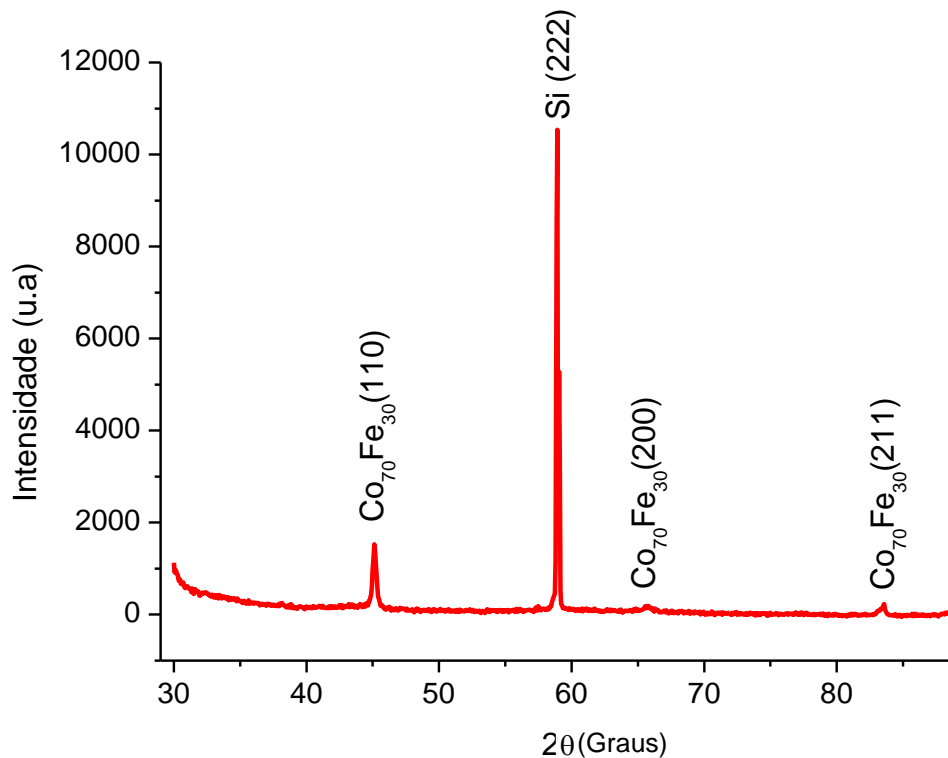


FIGURA 12: DIFRATOGRAMA INDEXADO, MOSTRANDO OS PICOS DE DIFRAÇÃO CORRESPONDENTES A ALGUNS PLANOS CRISTALINOS DA LIGA $Co_{70}Fe_{30}$ ELETRODEPOSITADA SOBRE SI (111).

Outra ferramenta importante na caracterização por difratometria é o cálculo da média do tamanho de grão do material. Isso é feito através da largura de meia altura

(σ) dos picos de difração. A fórmula de Scherrer³⁸ permite o cálculo direto da média do comprimento de coerência (L) do cristal, sendo escrita como:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\sigma \cos \theta_p} \quad (2.10)$$

onde θ_p é o ângulo correspondente ao pico da difração.

Essa análise pode ser feita para filmes policristalinos porque o tamanho de grão é da ordem de grandeza do comprimento de coerência. Nesse estudo optou-se por essa metodologia para determinar o tamanho de grão dos filmes eletrodepositados.

2.2.2 Microscopia de Força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica permite produzir com perspectiva 3D em alta resolução imagens de superfícies. O princípio básico consiste em varrer a superfície do material com uma ponta fixada na extremidade de um cantilever de ouro, extremamente flexível, a qual é constituída de poucos átomos. As deflexões da ponta devido as forças interatômicas (menores que 1 nN) entre ponta e amostra, permitem o mapeamento topográfico do material, pois as interações são registradas ponto a ponto durante a varredura lateral (xy) realizada por elementos piezelétricos. As imagens obtidas podem ter resolução em escala atômica, dependendo apenas do arranjo experimental utilizado. As deflexões são registradas pela variação da posição do laser no fotodetector e são medidas com alta precisão.

O microscópio de força atômica pode ser operado no modo estático ou modo dinâmico. No modo estático, também conhecido como modo contato ou modo repulsivo a ponta que está na extremidade do cantilever é colocada em contato com a amostra. Durante o início do contato surge entre ponta e amostra a força de repulsão devido à sobreposição dos orbitais dos átomos da ponta com a amostra^{39,40}. A Figura 13 mostra o esquema básico de um microscópio de força atômica.

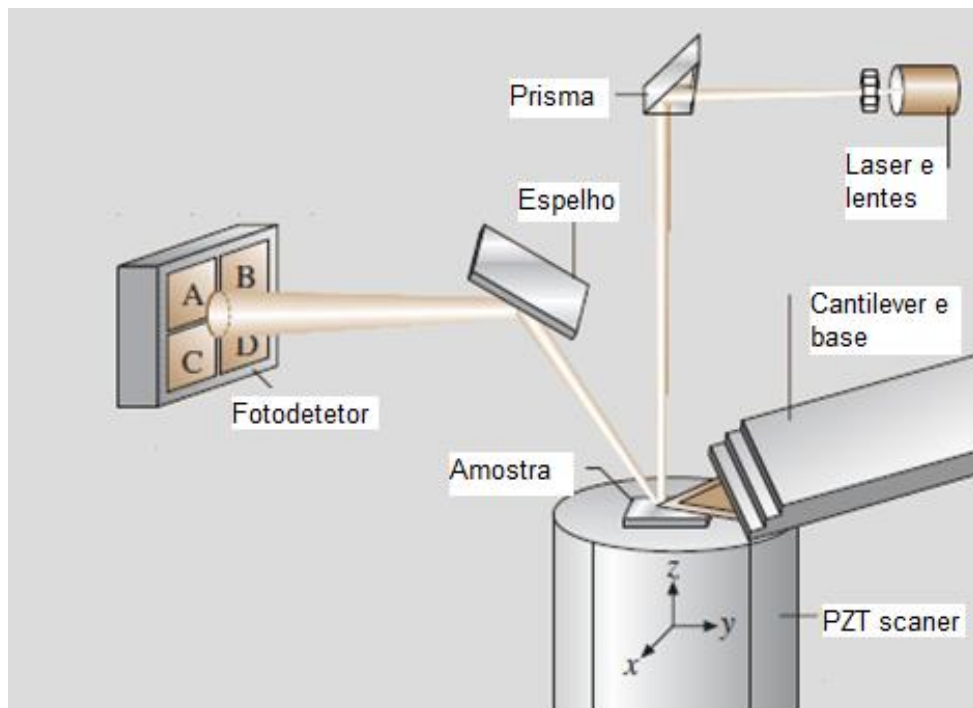


FIGURA 13: ESQUEMA BÁSICO DO MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA³⁹

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica permite o mapeamento de superfícies em altas magnificações. O princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons de um filamento de tungstênio, sob uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30kV. Essa diferença de potencial acelera os elétrons (primários) até a superfície das amostras, e como resultado da interação do feixe com a amostra ocorre concomitantemente uma série de fenômenos, como por exemplo, a emissão de elétrons secundários, elétrons Auger, elétrons retroespalhados, emissão de raios-X característicos e luminescência, sendo que todos esses sinais são captados com detectores específicos. Desta forma, micrografias da superfície, composição e cristalografia da amostra podem ser determinadas⁴¹.

O feixe de elétrons proveniente do filamento é convergido por um conjunto de lentes magnéticas para uma pequena área ou microvolume da amostra. O feixe varre a amostra lateralmente por meio das bobinas de deflexão ou varredura e um

detector registra os elétrons secundários. Esses elétrons possuem energia inferior a 50 keV e são provenientes de uma camada de 50 nm da superfície da amostra, possibilitando a formação da imagem. A Figura 14 mostra o esquema básico de um microscópio eletrônico de varredura.

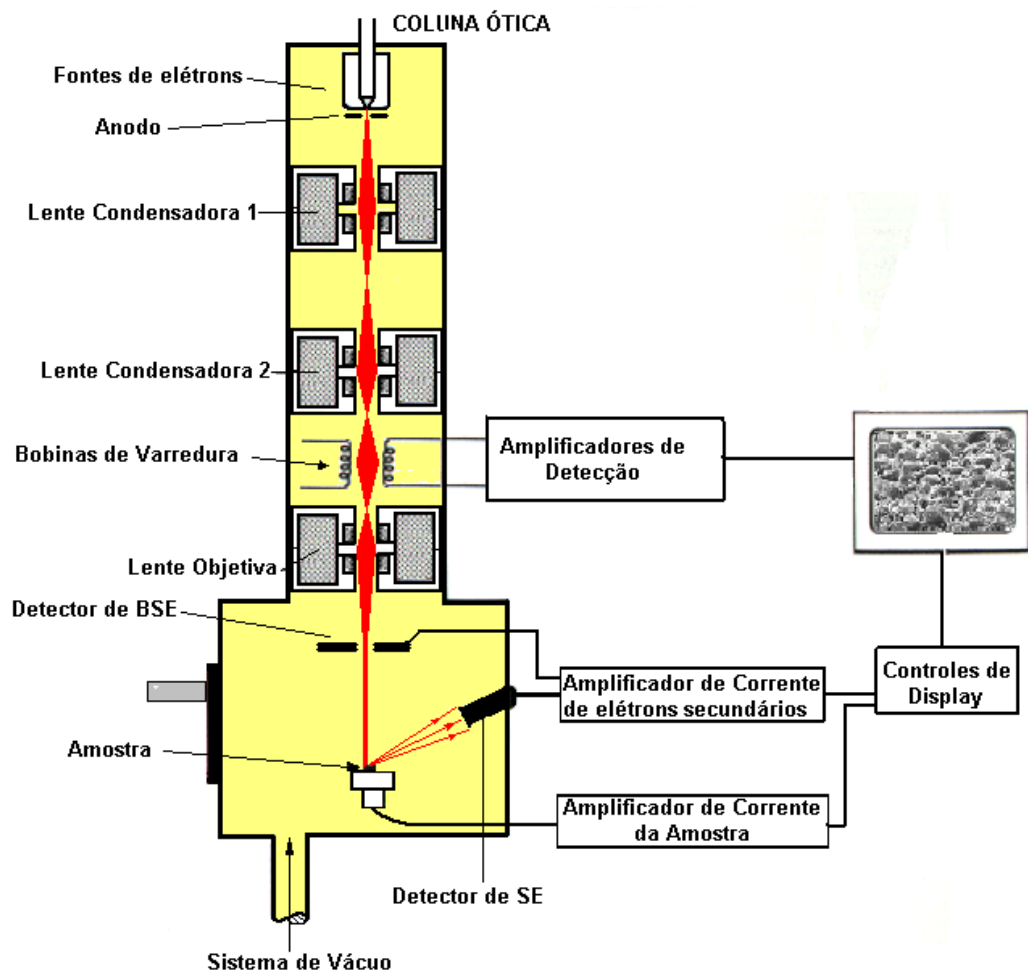


FIGURA 14: ESQUEMA GERAL DO MEV

2.2.4 Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

A técnica de EDS é um dos recursos do MEV e permite a análise composicional dos materiais, sendo possível a quantificação dos elementos presentes em porcentagem atômica ou em peso. O detector de energia dispersiva funciona a partir da emissão dos raios-X característicos. O limite de detecção está em torno de 10^{-15} g, enquanto a sensibilidade relativa é de aproximadamente 1% mas pode variar dependendo das especificações utilizadas durante a análise. A figura 15 mostra um típico espectro de EDS obtido para uma amostra de $Co_{80}Fe_{20}$ eletrodepositada sobre substrato de Si (111) tipo n.

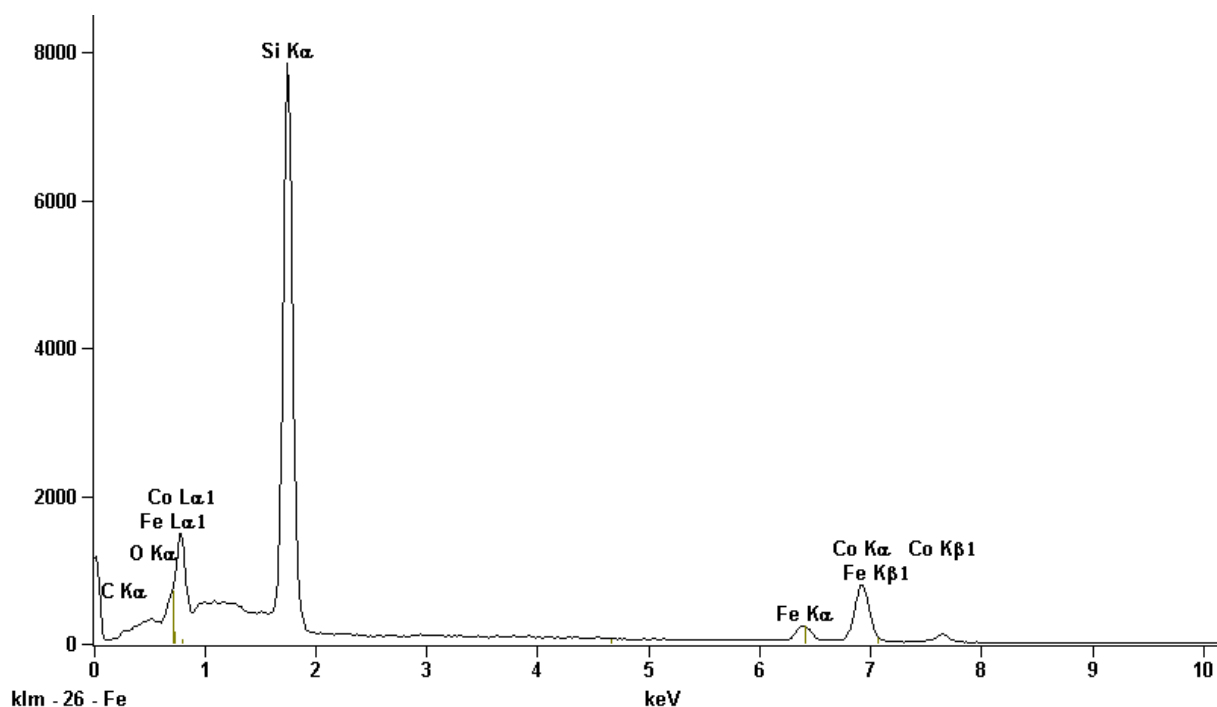


FIGURA 15: TÍPICO EXPECTRO DE EDS OBTIDO PARA UMA AMOSTRADE $Co_{80}Fe_{20}$ ELETRODEPOSITADA SOBRE SI (111).

2.2.5 Caracterização Elétrica dos Filmes Finos

Os métodos utilizados no estudo da formação de compostos intermetálicos em função da resistência ou da resistividade elétrica, em materiais tratados termicamente, inicialmente eram realizados de maneira *ex-situ*, isto é, antes e depois dos tratamentos isotérmicos. Todavia, esses métodos foram aprimorados e as medidas de resistividade ou resistência em função da temperatura podem ser agora realizadas *in-situ*, proporcionando maior acesso aos fenômenos ativados termicamente. As variações medidas se devem a processos de difusão entre materiais, no caso de reações no estado sólido, mudanças morfológicas para o caso de crescimento de grãos e/ou transformações de fase, pois há mudanças na estrutura cristalina e conseqüentemente alterações na resistividade elétrica⁴².

Uma maneira de medir a resistência elétrica (R) de filmes finos é medir a resistência de folha R_s . A figura 16 mostra como é realizada a medida⁴³.

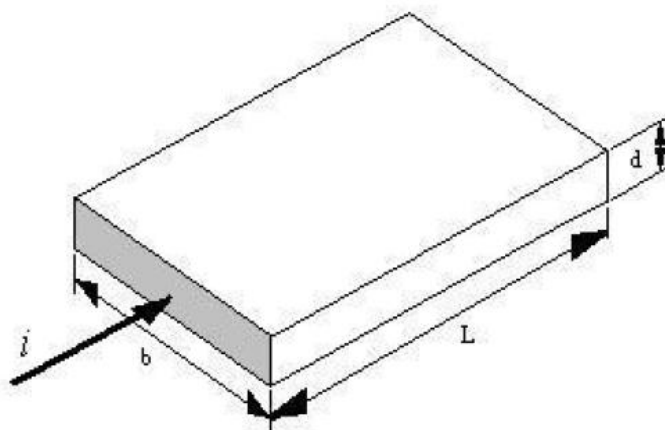


FIGURA 16: REPRESENTAÇÃO DAS VARIÁVEIS NECESSÁRIAS PARA O CÁLCULO DA RESISTÊNCIA DE FOLHA.

Considerando a geometria do sistema mostrado na figura 16, a resistência elétrica pode ser escrita como:

$$R = \frac{\rho L}{d b} \quad (2.11)$$

No caso em que $L = b$ a resistência, à temperatura ambiente, depende da espessura do filme fino. Então tem-se que:

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s \quad (2.12)$$

Geralmente a técnica empregada para medir a resistência elétrica de filmes finos utiliza o método das quatro pontas. As pontas estão alinhadas paralelamente e dispostas sobre a amostra. Duas dessas pontas têm como função a passagem de corrente pelo filme, e as outras duas medem a diferença de potencial resultante da passagem da corrente. A vantagem é que o método é não-destrutivo, embora a pressão nas pontas possa danificar a amostra. O esquema do método das quatro pontas é mostrado na figura 17.

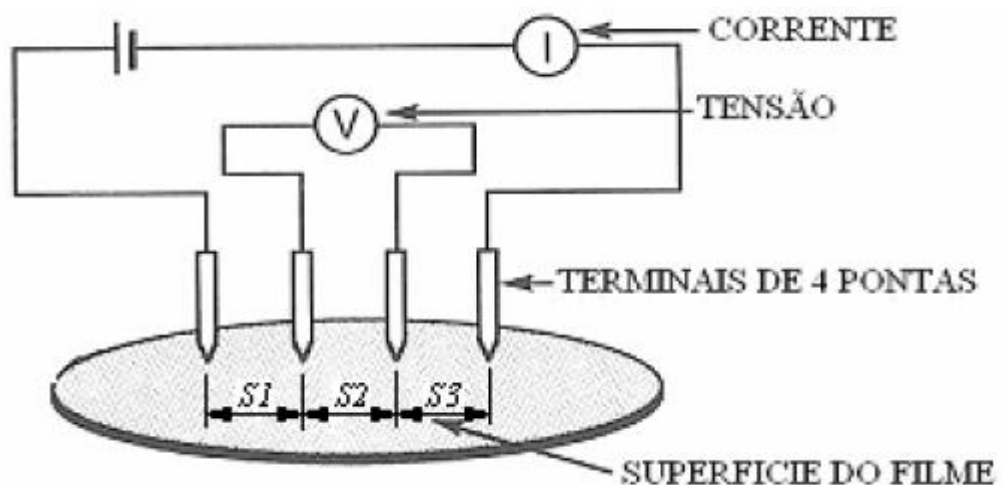


FIGURA 17: ESQUEMA QUE REPRESENTA O ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NAS MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE FILMES FINOS PELO MÉTODO DAS QUATRO PONTAS.

Nesse trabalho adotou-se o método descrito acima na realização das medidas de resistência elétrica *in-situ*. Também se optou pelo método em regime AC para que não haja acúmulo de cargas na interface entre ponta e amostra.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados na preparação do substrato de Si e o aparato experimental utilizado nas eletrodeposições e demais procedimentos para caracterizações. Também é apresentado o procedimento experimental adotado nas medidas de resistência elétrica.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 Preparação das Amostras

As amostras deste trabalho foram produzidas com as facilidades disponíveis no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Neste trabalho foram utilizados substratos comerciais de silício tipo-n (dopados com fósforo), polidos de um dos lados, com orientação (111) ultra puro, adquiridos da Virginia semiconductor, Inc. USA. Os discos de silício foram cortados com ponta de diamante em retângulos com aproximadamente $8,0\text{mm} \times 13,0\text{mm}$, o que fornece uma área em torno de 1cm^2 . A resistividade elétrica das lâminas a temperatura ambiente está entre 50 e 80Ω .

Durante a preparação do substrato de silício uma das etapas de extrema importância é a limpeza, pois para se utilizar substratos semicondutores em eletroquímica deve-se evitar a contaminação com resíduos ou substâncias orgânicas. A fim de garantir seja possível a produção de amostras com bom padrão de reprodutibilidade e com boas características químicas e morfológicas.

Depois de cortadas as lâminas de silício foram levadas ao ultrassom por cinco minutos num becker com álcool isopropílico para a remoção de resíduos e substâncias orgânicas. Estando livre desses contaminantes as lâminas são enxaguadas com água bidestilada e levadas, de 2 a 5 segundos, a uma solução de 48% de ácido fluorídrico para a remoção da camada de óxido nativo (SiO_2) presente na superfície do silício. Além de remover o óxido, esse procedimento torna a superfície do silício passivada ao deixar as ligações pendentes na superfície saturadas por átomos de hidrogênio⁴⁴.

Após a limpeza, é aplicada na superfície rugosa do silício a liga gálio-alumínio, que torna ôhmica a junção metal-semicondutor. Em seguida o substrato é colado, com cola a base de prata, em uma lâmina de aço inoxidável, que por sua vez é recoberta com fita adesiva, deixando exposto apenas o substrato de silício. A Figura 18 mostra o processo de preparação do substrato.

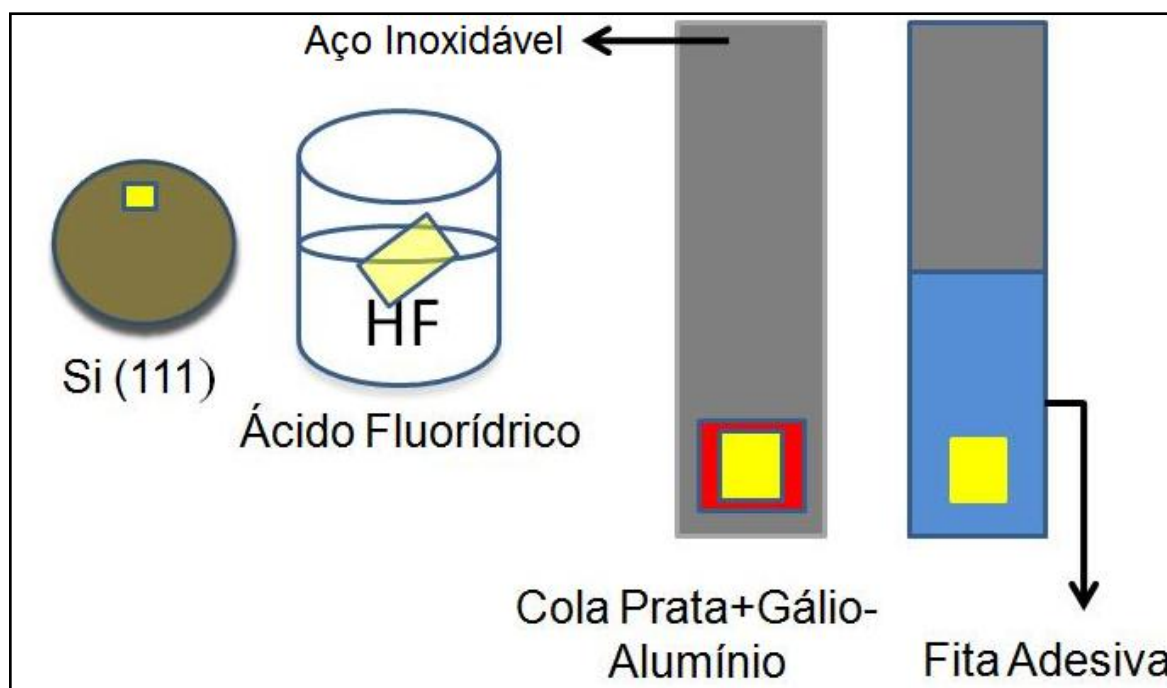


FIGURA 18: ESQUEMA DE LIMPEZA E MONTAGEM DO SUBSTRATO NA LÂMINA DE AÇO INOXIDÁVEL

Os filmes finos foram produzidos potenciostaticamente a partir de soluções aquosas contendo sulfato de cobalto hepta-hidratado $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ e sulfato ferroso amoniacal $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ à concentração de 500 mmol/litro , fixa em todos os experimentos, sendo variada a proporção atômica entre Co e Fe na liga Co_xFe_{100-x} eletrodepositada. Também foram utilizados aditivos com a finalidade de melhorar o acabamento dos filmes finos eletrodepositados⁴⁵. São eles: sacarina sódica a 5 gL^{-1} , ácido bórico H_3BO_3 a 500 mmol/L e Na_2SO_4 a 130 mmol/l . Vale ressaltar que, nas soluções empregadas neste trabalho, não foi removido o oxigênio dissolvido nas mesmas.

O sulfato de sódio é utilizado como eletrólito suporte e age reduzindo expressivamente a espessura da dupla camada elétrica, diminuindo o efeito capacitivo. Esse sal também reduz o efeito de migração iônica, tornando o número de transporte das espécies próximo a zero, o que favorece o controle por difusão. Resultados reportados na literatura mostram que a sacarina sódica atua como excelente agente redutor de *stress*, atua também refinando o tamanho de grão e melhorando a morfologia do depósito^{46,47}. O ácido bórico é muito recomendado na eletrodeposição de cobalto e ferro por que melhora a morfologia dos depósitos, tornando-os mais espelhados e menos quebradiços^{48,49}, sendo considerado por alguns autores como agente estabilizador do pH na interface do eletrodo de trabalho⁵⁰.

Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato (EG&G modelo 273A) interfaceado com um computador por meio de uma placa de aquisição de dados do tipo GPIB. A placa capta e envia os dados de corrente, potencial e tempo a um programa fornecido pela EG&G (Power Suite). Durante os estudos eletroquímicos foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos estacionários. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl $3,5M\text{ KCl}$, combinado com o eletrodo de pH. Como contra-eletrodo foi utilizado um disco circular de platina (Pt) de $2,5\text{ cm}^2$ de área. A Figura 19 mostra o arranjo experimental utilizado nas eletrodeposições potenciostáticas.

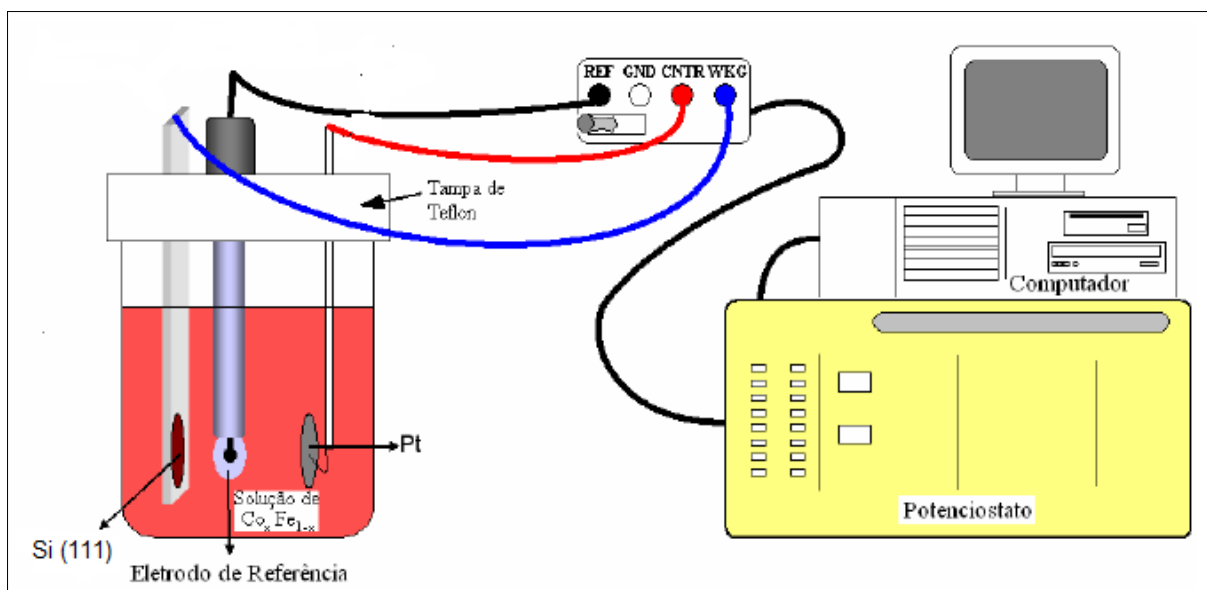


FIGURA 19: ESQUEMA DE MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO ESTUDO ELETROQUÍMICO: CÉLULA ELETROQUÍMICA, POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO E COMPUTADOR⁵¹.

Devido à utilização do silício como eletrodo de trabalho houve a necessidade de realizar os experimentos assistidos por luz visível, proveniente de uma lâmpada halógena dicróica de 12V – 50W. A fim de que portadores de carga elétrica da banda de valência fossem deslocados para a banda de condução, desta forma há oferta suficiente de elétrons para a solução tornando possível a redução de íons no substrato semicondutor com elevadas taxas.

3.1.2 Tratamento Térmico

Com a finalidade de estudar a estabilidade térmica dos filmes finos eletrodepositados sobre silício, bem como monitorar a formação de possíveis fases de silicetos, foram realizadas medidas *in-situ* de resistência elétrica em função da temperatura nos filmes finos eletrodepositados.

Para evitar a oxidação da amostra o tratamento foi realizado a baixa pressão (10^{-5} mbar). O sistema é aquecido por um forno cilíndrico com oito lâmpadas halógenas, contendo quatro lâmpadas de 500W e quatro de 250W dispostas alternadamente (500W-250W-500W,...). Optou-se por esse arranjo para que haja menor gradiente de temperatura dentro do forno. O forno é controlado por um controlador de temperatura microprocessado. Ligado ao controlador há um termopar tipo K que mede a temperatura dentro do tubo de quartzo onde se encontra o porta-amostra e a amostra.

As medidas elétricas foram feitas em regime de corrente alternada (AC), provida por uma fonte de corrente bipolar excitada por um gerador de função (Hewlett Packard 33120A) que controla a frequência da corrente. Esta fonte está conectada em série com a amostra e com uma resistência padrão de 125Ω . Em paralelo à resistência padrão existe um multímetro 6½ dígitos (Hewlett Packard 34401) que mede a tensão (AC) sobre o resistor, a qual serve para monitorar a corrente que flui no sistema, sendo desejável que esta se mantenha constante. Os sinais de tensão DC do termopar, situado dentro do tubo de quartzo também são monitorados por um multímetro 6½ dígitos (Keithley 2000). Os sinais de tensão (AC), registrados através das agulhas centrais do porta-amostra são monitorados por um amplificador de sinais (Lock-in Amplifier MODEL 5210), que monitora, filtra e amplifica os sinais de tensão conforme uma frequência de referência gerada pelo gerador de função conectado ao Lock-in e a fonte de corrente bipolar. Todos os equipamentos de medida estão conectados ao computador através de uma placa de aquisição de dados do tipo GPIB. A figura 20 mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de resistência elétrica. A eficiência desse sistema de medida foi testada e apresentou ótimos resultados, como mostrados na dissertação de mestrado de A. B. Cezar⁵¹.

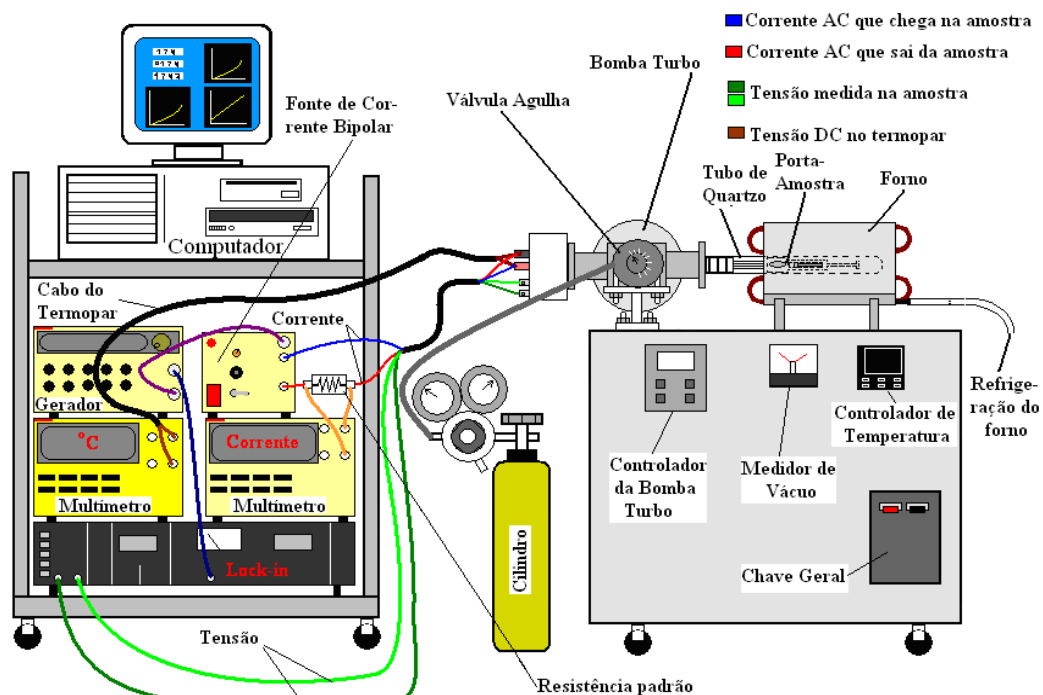


FIGURA 20: ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NAS MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA *IN-SITU*.

3.1.3 MEV e EDS

As micrografias foram obtidas no microscópio JEOL, modelo JSM 6360-LV instalado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Nesse mesmo microscópio foram realizadas as medidas de análise composicional pela técnica de EDS. Essas medidas foram realizadas com um detector de Si(Li) da THERMO, e as análises composicionais realizadas através do programa Noran System Six (NSS) em uma área de 10 mm² com tempo de 100 s para aquisição dos Espectros.

3.1.4 AFM

As análises por microscopia de força atômica foram obtidas operando o microscópio de força atômica, da marca Shimadzu, modelo J3, no modo contato. Este microscópio está instalado no laboratório institucional de força atômica da UFPR.

3.1.5 XRD

As análises por difração de raios-X foram realizadas no Laboratório Institucional de difração de raios-X, localizado no Departamento de Física na Universidade Federal do Paraná (UFPR). Nesse difratômetro foram realizadas varreduras $\theta - 2\theta$ na geometria Bragg-Brentano. As medidas foram realizadas com radiação proveniente de um tubo de cobre, $Cu - K_{\alpha}$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. O tubo de raios-X foi operado sob tensão de 40kV e corrente de 30mA. Como critério de alinhamento das amostras foi utilizado a maximização da reflexão do plano (222) do silício

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da eletrodeposição e caracterização de filmes finos da liga cobalto e ferro, em diferentes proporções atômicas de Co e Fe, eletrodepositados diretamente sobre silício (111) tipo-n. Esta etapa do trabalho tem como objetivo principal estudar se é possível depositar as ligas de Co-Fe em diferentes estequiometrias sobre substratos de silício e também verificar se há variação na composição atômica do filme fino eletrodepositado em relação à composição nominal da solução.

4.1 ELETRODEPOSIÇÕES DE Co_xFe_{100-x} ($0 \leq x \leq 100$)

4.1.1 Ciclovoltametria e Cronoamperometria

As ciclovoltametrias foram obtidas à taxa constante de 20mV/s em todos os experimentos. As varreduras tiveram início em $0,0\text{V}$, em direção a potenciais mais negativos, indo até o potencial de reversão $-1,6\text{ V}$, invertendo o sentido da varredura até $1,0\text{ V}$; após alcançar $1,0\text{ V}$ retornou-se a $0,0\text{ V}$, completando o ciclo.

Nas ciclovoltametrias mostradas na Figura 21, observa-se apenas um pico de corrente catódica, o que corresponde à codeposição de ambos os metais Co e Fe a partir da redução preferencial dos íons Co^{2+} para Co^0 e Fe^{2+} para Fe^0 . O fato de a eletrodeposição ocorrer em um único pico de corrente é uma característica dessa liga, e já relatado na literatura⁵². Também é possível perceber a presença do laço de nucleação, o que evidencia a formação do depósito. A presença de picos de oxidação caracteriza a dissolução do depósito ou oxidação de possíveis outras fases formadas durante a eletrodeposição, como por exemplo, fases hidrogenadas de cobalto e ferro.

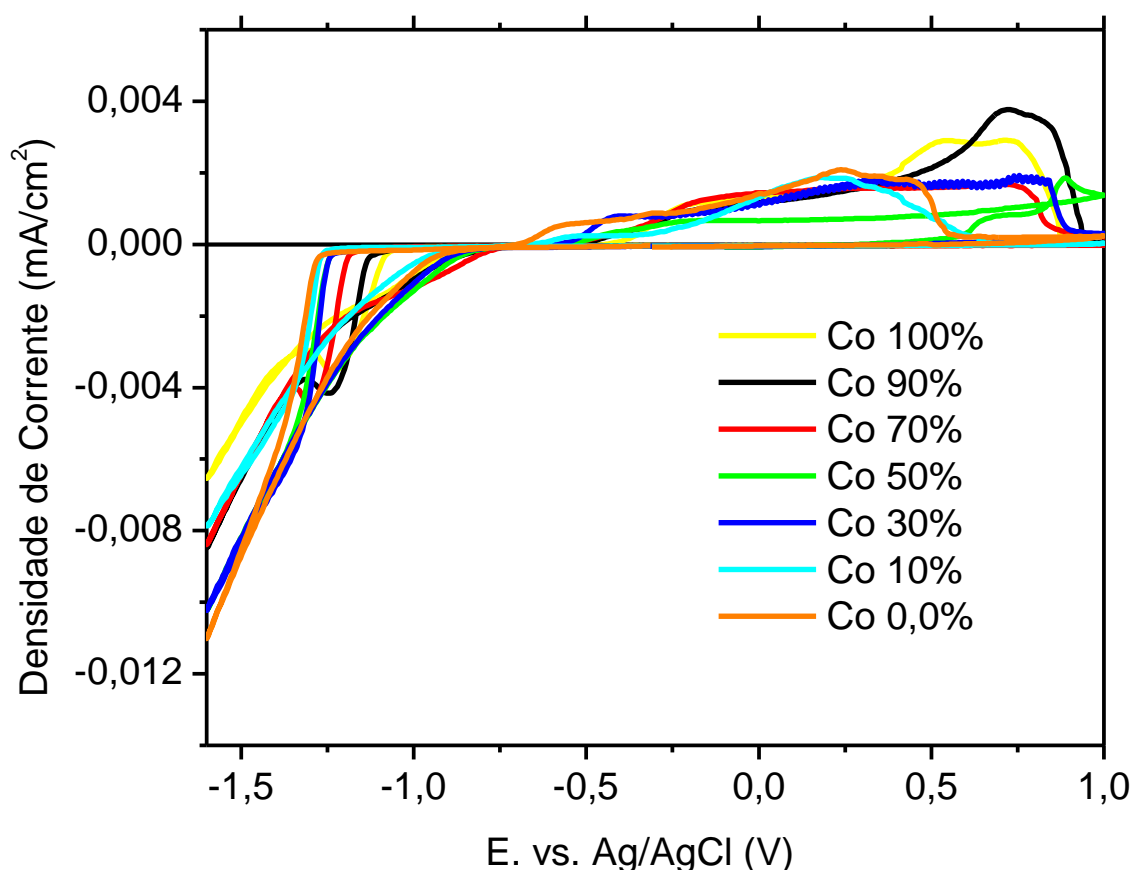


FIGURA 21: CICLOVOLTAMETRIAS OBTIDAS PARA DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO NA SOLUÇÃO AQUOSA, COMPOSTA POR: COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARIANA SÓDICA A 0,5 g/L, H_3BO_3 A 500mmol/L E Na_2SO_4 a 130 mmol/l.

Reduzindo a quantidade de cobalto na solução, conseqüentemente aumentando a quantidade de ferro, o potencial de redução dos íons, caracterizado pelo disparo na corrente catódica, desloca-se em direção a potenciais mais negativos, o que pode estar relacionado com a diferença de altura da barreira Schottky entre a junção Si/Co e Si/Fe⁵³. Associado a esse deslocamento está a não definição do potencial a partir do qual ocorre a eletrólise da água, e, conseqüentemente a evolução de hidrogênio. Este fato pode estar associado a uma leve redução de 3,7 para 3,0 no pH da solução à medida que a quantidade de cobalto diminui⁵⁴, levando à evolução de hidrogênio em potenciais menos negativos quando comparados às baixas concentrações de ferro. A Figura 22 mostra como varia o potencial escolhido para as deposições potencioestáticas, em função da quantidade de cobalto na solução. Para algumas concentrações de cobalto as curvas de ciclovoltametria foram omitidas para uma melhor visualização dos

resultados. Entretanto, a Figura 22 traz os valores de todos os potenciais de interesse, incluindo os potenciais das curvas omitidas. O critério adotado na escolha do potencial de interesse foi a região do máximo de corrente, pouco antes do início da evolução de hidrogênio, nas ciclovoltametrias da Figura 21.

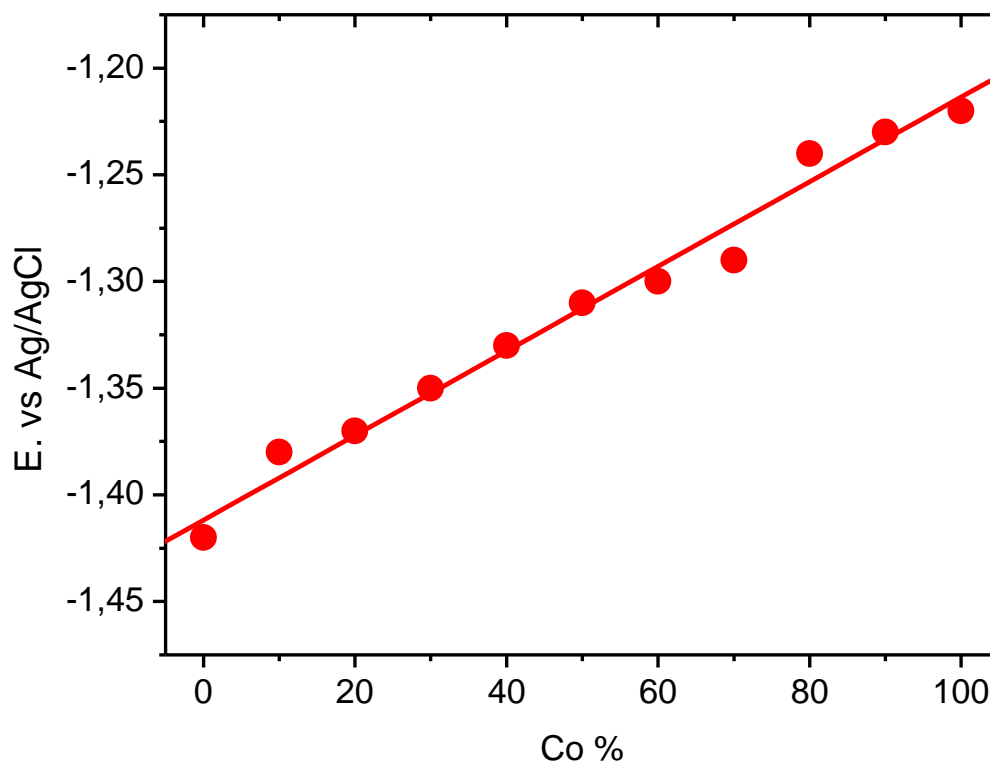


FIGURA 22: VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEPÓSITO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE COBALTO NA SOLUÇÃO.

Uma vez fixado os potenciais, os filmes foram eletrodepositados potenciostaticamente a partir de soluções com a mesma composição utilizada na obtenção das ciclovoltametrias. Os transientes de corrente para soluções contendo diferentes quantidades de cobalto são mostrados na figura 23.

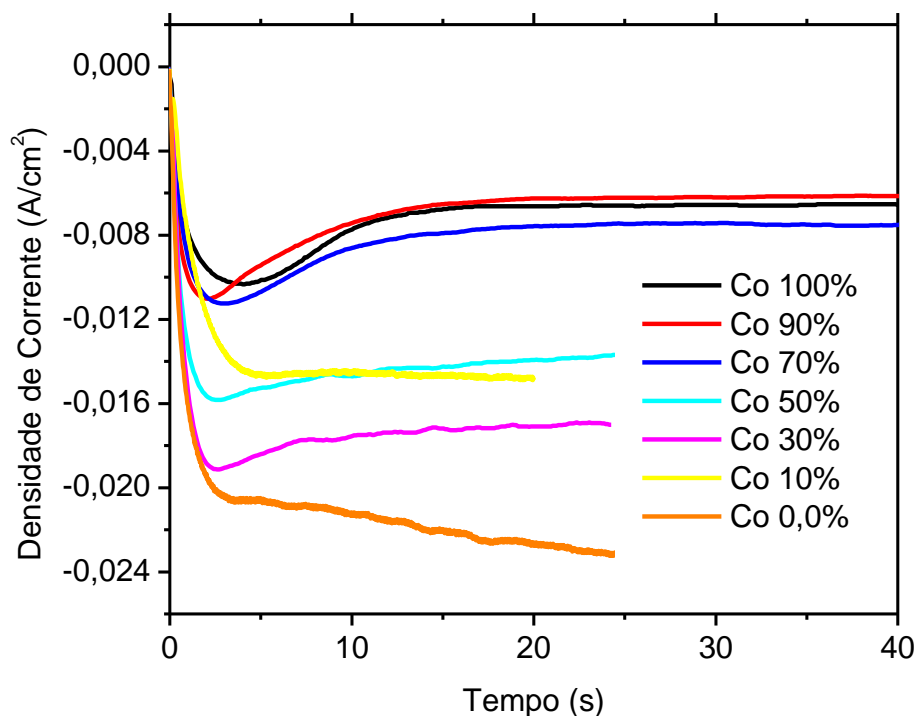


FIGURA 23: TRANSIENTES DE CORRENTE OBTIDOS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE COBALTO NA SOLUÇÃO AQUOSA, COMPOSTA POR: COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARIANA SÓDICA A $0,5\text{ g/L}$, H_3BO_3 A 500mmol/L E Na_2SO_4 A 130 mmol/L .

As curvas para soluções com concentrações superiores a 50% de cobalto apresentam pico de nucleação bem definidos. À medida que a quantidade de cobalto diminui a corrente não tende a um valor estacionário, característico do processo em que a corrente não é limitada apenas por difusão. Desta forma, a contribuição da redução de hidrogênio se reflete em um aumento na corrente catódica que flui na célula eletrolítica, diminuindo a eficiência da deposição.

O principal problema na eletrodeposição de filmes finos com alta taxa de redução de hidrogênio, esta na qualidade dos filmes produzidos, Sendo reportado na literatura que a evolução de hidrogênio pode levar ao aumento da fragilidade e formação de filmes porosos⁴⁶.

Para que seja possível avaliar se a nucleação é progressiva ou instantânea, os transientes de corrente da Figura 24 foram duplamente normalizados de acordo com o modelo proposto por Sharifker e Hills³², mencionado na seção 2.1.5. Para percentuais de cobalto menores que 70%, a corrente sofre forte influência da evolução de hidrogênio, não se ajustando totalmente ao modelo. Embora, no disparo

inicial da corrente, até em torno de $t/t_{m\acute{a}x} < 1,5$, há uma melhor concordância para o modelo de nucleação instantânea. Acima de 60% de cobalto a forma dos transientes é típica do processo de nucleação controlado por difusão. Desta forma, houve boa concordância para o modelo de nucleação instantânea. A figura 24 mostra os transientes de corrente duplamente normalizados.

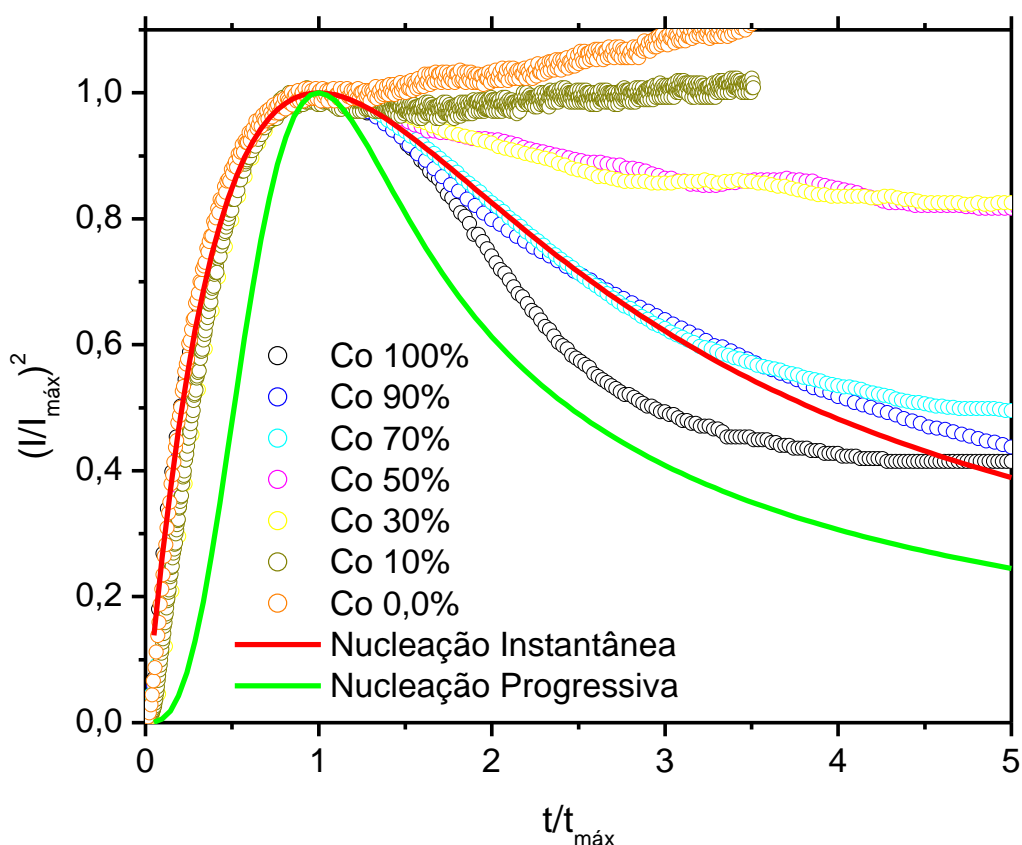


FIGURA 24: TRANSIENTES DE CORRENTE DUPLAMENTE NORMALIZADOS PARA INVESTIGAR OS PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS APARTIR DE SOLOÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A 0,5 g/L, H_3BO_3 A 500mmol/L E Na_2SO_4 a 130 mmol/l.

4.1.2 Difração de Raios-X (XRD)

A Figura 25 mostra os difratogramas da liga Co_xFe_{100-x} [$0 < x < 100$], e também para filmes de cobalto e ferro puros. É possível perceber que todos os filmes eletrodepositados sobre silício (111) tipo-n são policristalinos. O pico mais intenso corresponde à reflexão (222) para o Si, a qual é proibida pelo fator de estrutura, mas que aparece devido ao espalhamento múltiplo causado pelas hibridizações sp nas ligações Si-Si dentro de um monocristal, sendo a referência para o ajuste na posição das amostras.

Segundo o que é reportado na literatura^{55,56}, à medida que a quantidade de cobalto diminui, há uma evolução da estrutura cristalina da liga. No filme que contém apenas cobalto, o pico de difração corresponde à estrutura hexagonal compacta (HC) com textura (0002). À medida que o percentual de cobalto diminui para 90%, liga $Co_{90}Fe_{10}$, o filme eletrodepositado apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC). Os picos de difração mais intensos de todas as ligas eletrodepositadas com percentual de cobalto abaixo de 90% correspondem à fase cúbica de corpo centrado (CCC). Portanto ocorrem duas transições de fase estrutural reduzindo o percentual de cobalto na liga, a primeira HC→CFC e depois CFC→CCC. Entretanto, é possível perceber algo interessante quando é feito um detalhamento na região do pico de difração mais intenso da liga. É notável que ainda há uma contribuição da fase CFC induzida pelo substrato. As figuras 25 e 26 mostram a varredura em larga escala $\theta - 2\theta$ e o detalhamento apenas no pico de difração mais intenso das ligas, respectivamente.

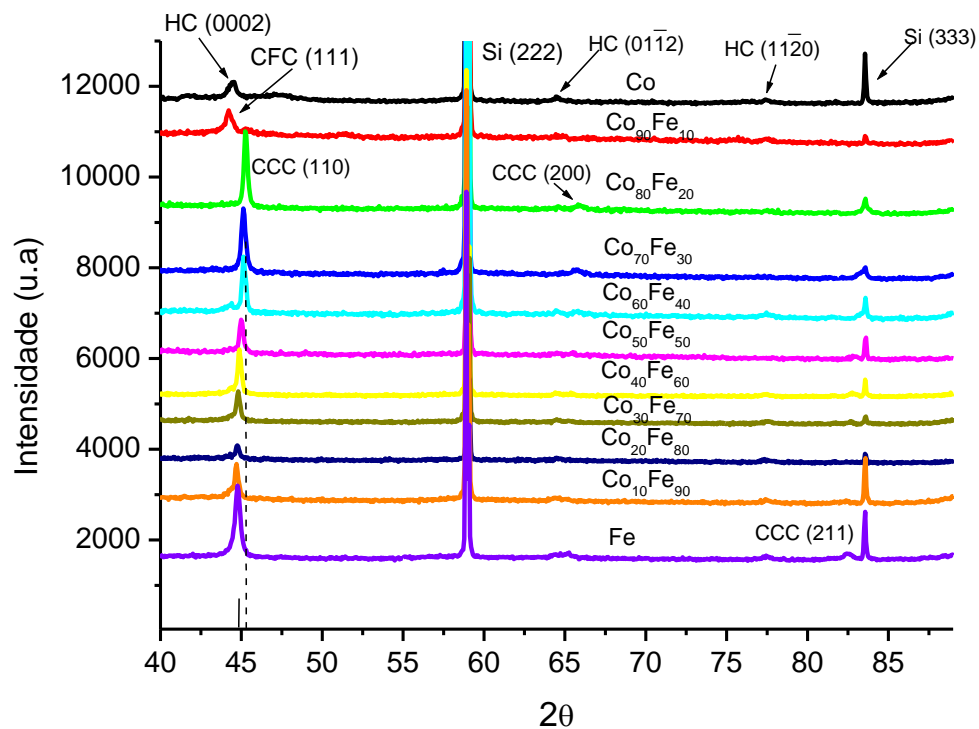


FIGURA 25: DIFRATOGRAMAS PARA FILMES DE COBALTO E FERRO 100 AT % E DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO NA LIGA $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$.

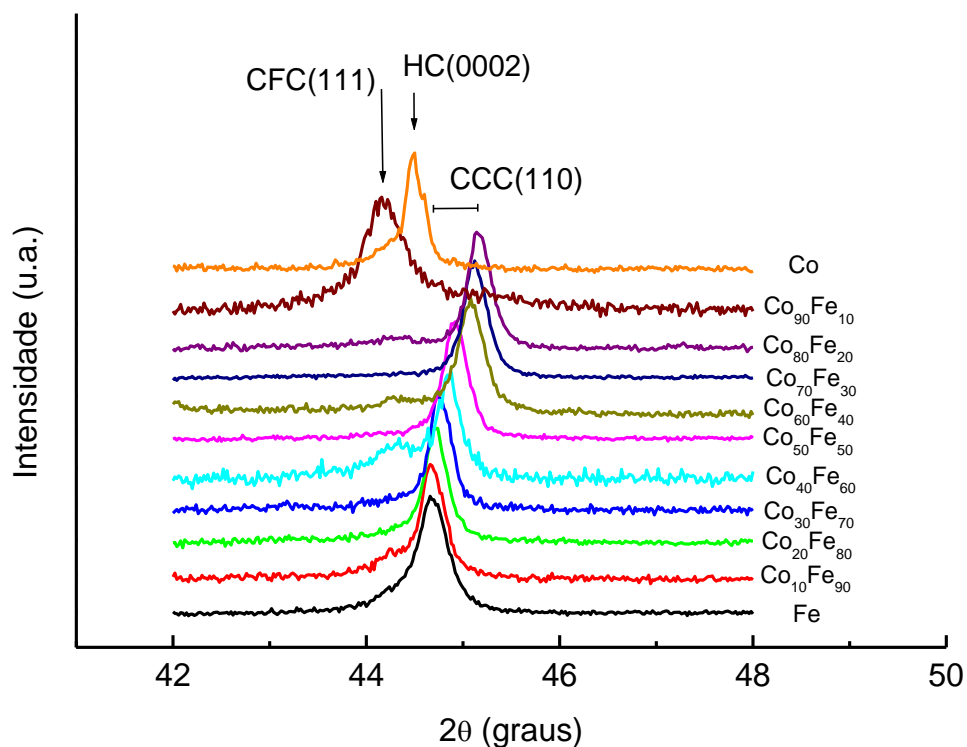


FIGURA 26: DIFRATOGRAMA MOSTRANDO EM DETALHE O PICO MAIS INTENSO PARA AS LIGAS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE COBALTO.

A Figura 27 mostra como varia o tamanho de grão para filmes finos eletrodepositados com diferentes percentuais de cobalto. Essas medidas foram realizadas com o auxílio da fórmula de Sherrer³⁸ (equação 2.10) apresentada na seção 2.2.1. É possível observar que até a concentração de 80 Co at.% não há variação significativa no tamanho de grão (TG) da fase CCC, os valores oscilam entre 22 e 34 nm, sendo que esse mesmo comportamento é observado para a fase CFC, que coexiste com a fase CCC, porém o TG para a fase CFC é menor, e está em torno de 10 nm. Na transição estrutural CCC-CFC, que ocorre em 90 Co at.%, o TG da fase CCC cai, acompanhado de um aumento para a fase CFC. Na composição de 100 Co at.% TG da fase CFC aumenta um pouco mais, valendo 25nm, entretanto nessa composição há a predominância da fase HC com TG de 37nm. Estes resultados são oriundos das medidas de largura a meia altura dos picos deconvoluídos apresentados na Figura 26. Portanto existe uma contribuição das microdeformações no comprimento de coerência que pode alterar os verdadeiros valores médios de TG. Esses resultados observados para a estrutura CFC que coexiste com a CCC reforçam a hipótese de que existe uma fina camada de estrutura CFC coexistindo com as estruturas esperadas para as diferentes concentrações de cobalto.

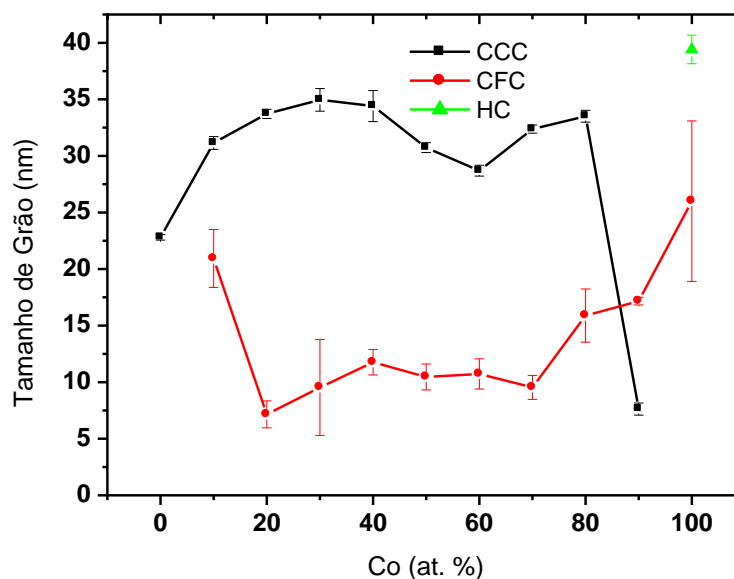


FIGURA 27: TAMANHO DE GRÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBALTO PARA AS DIFERENTES ESTRUTURAS PRESENTES NOS FILMES: CCC, CFC E HC.

O fato pelo qual a fase CFC não aparece fortemente em todas as amostras das ligas pode ser atribuído a espessura dos filmes eletrodepositados, pois para amostras mais espessas essa fase permanece “enterrada” pelo restante do filme que inibe o sinal da difração da fase CFC. Os resultados da eletrodeposição de ligas de Co_xFe_{100-x}/Si , no que tange a estrutura cristalina das ligas, mostram diferenças em relação ao sistema Co_xFe_{100-x}/Cu reportado na literatura⁵⁶, embora seja possível que a presença da fase CFC esteja associada à cinética de crescimento. Resultados semelhantes aos encontrados nesse estudo são reportados para a eletrodeposição de filmes de Co-Fe-Ni sobre silício, titânio e cobre, colaborando com essa hipótese⁵⁷.

A transição de CCC para CFC em função da concentração de cobalto é relatada na literatura e atribuída ao processo de minimização da energia em função da deformação da estrutura cristalina⁵⁸. Isto ocorre por que aumentando a concentração de Co a deformação da estrutura CCC aumenta, pois as estruturas estáveis do Co puro são a CFC e a HC. Desta forma, quando um átomo de Co percebe que o número de primeiros vizinhos é predominantemente de átomos de Co, maior é a deformação na estrutura CCC forçando a transição para a estrutura CFC.

De acordo com o que é reportado na literatura, como nos trabalhos de Masuharu et.al⁵⁹ e Kief et. al⁶⁰, à medida que a espessura do filme aumenta, há maior interação elástica entre os íons da rede cristalina, sendo que nas primeiras camadas, devido à interação com o substrato, crescem de maneira forçada na estrutura CFC. Isto ocorre com certa deformação, pois as primeiras camadas tendem a continuar na estrutura CFC, mas as camadas superiores estão com excesso de energia e precisam se reagrupar, havendo a transição para a estrutura CCC. Desta forma é possível observar que há três transições de fase, CFC-CCC, CCC-CFC e CFC-HC. As duas primeiras ocorrem devido a tensões na rede, já a transição CFC-HC ocorre devido à falha de empilhamento dos planos cristalinos da estrutura CFC.

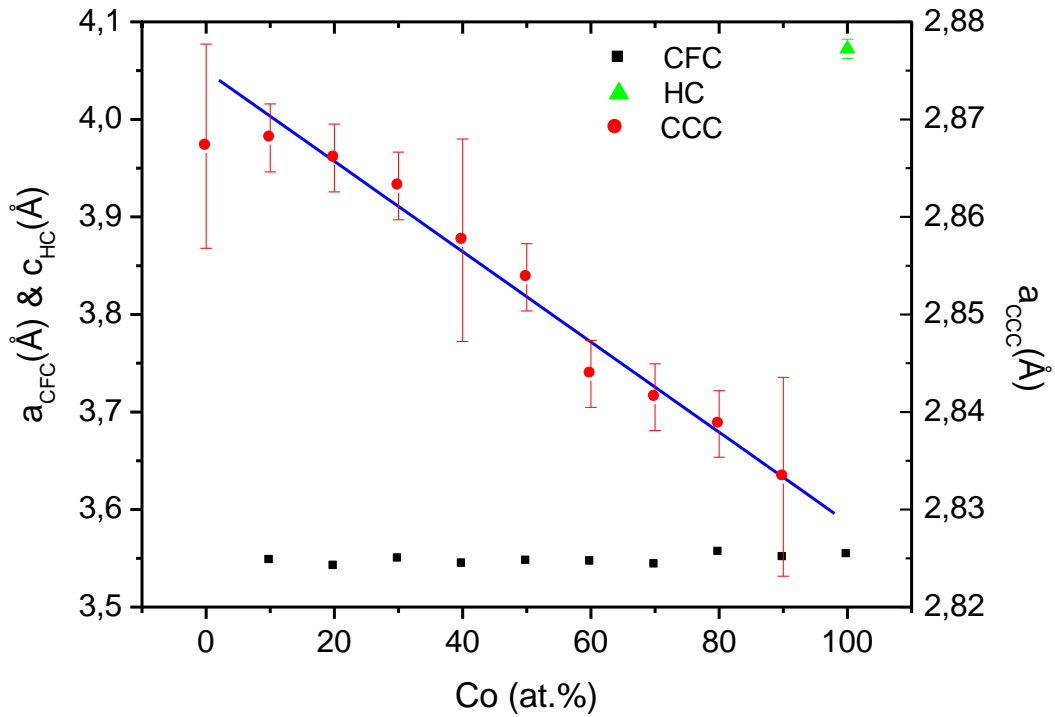


FIGURA 28: COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO DE REDE DAS DIFERENTES FASES PRESENTES NAS LIGAS Co_xFe_{100-x} [$0 < x < 100$].

A partir da análise da figura 26 também é possível obter o parâmetro de rede das ligas, para cada fase presente nos filmes, sendo que esses valores foram calculados a partir da determinação das distâncias interplanares correspondentes aos picos mostrados na figura 26. A barra de erro mostrada é oriunda da propagação do erro no cálculo do parâmetro de rede, pois são utilizados valores experimentais das distâncias interplanares (d), e esses valores são calculados com o auxílio da equação 2.9.

O comportamento do parâmetro de rede da fase CCC, a medida que a quantidade de cobalto na liga diminui, essa variação é praticamente linear abaixo de 90 Co at. % e conhecida na literatura como de lei de Vegard⁶¹, e é mostrada na figura 28. Essa lei aplica-se a soluções sólidas, como no caso das ligas Co_xFe_{100-x} . Para a estrutura CFC o parâmetro de rede se mantém praticamente constante.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

O estudo por MEV foi utilizado para investigar a morfologia dos depósitos. A microanálise composicional foi realizada pela técnica de EDS a qual está acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. Ambas as técnicas foram aplicadas aos filmes de cobalto e ferro puros assim como todas as ligas Co_xFe_{100-x} [$0 < x < 100$]. As amostras de Cobalto 100 at. % e até 70 at. % na liga foram eletrodepositadas com tempo de 100s, e para as demais amostras o tempo de depósito é 40s.

Na Figura 29 são apresentadas as micrografias obtidas para cobalto puro até o percentual de 80 at. % de cobalto na liga. É possível observar que os filmes revestem inteiramente o substrato e apresentam textura granular. A diminuição de cobalto altera significativamente o formato dos cristais, tornando-os um pouco mais facetados. As micrografias dos filmes cujas composições variam de 70 a 50 at.% de cobalto na liga são mostradas na Figura 30.

No percentual de 70 at. % de cobalto os filmes possuem cristais extremamente pequenos, recobrando todo o substrato, sugerindo baixa rugosidade. Nessa composição ficam evidentes algumas marcas no filme, que evidenciam um pouco da evolução de hidrogênio. O fato dos cristais serem muito pequenos dificultou a obtenção de imagens em maiores ampliações. Para 60 e 50 at. % de cobalto na liga, os filmes, não muito compactos, apresentam textura granular. As Figuras 31 e 32 mostram as micrografias para as composições de 40 a 20 Co at. %, e de 10 Co at. % a ferro puro, respectivamente.

Nessas composições os filmes continuam a ter textura granular e os cristais apresentam formas bem facetadas. O fato dos filmes apresentarem buracos pode estar associado à evolução de hidrogênio, que se torna mais significativa para as amostras a partir de 60 at. % de cobalto na liga, ou também ao fato do tempo de depósito ser menor para essas amostras, pois acima de 40 s o filme rompia-se devido à tensão mecânica na interface.

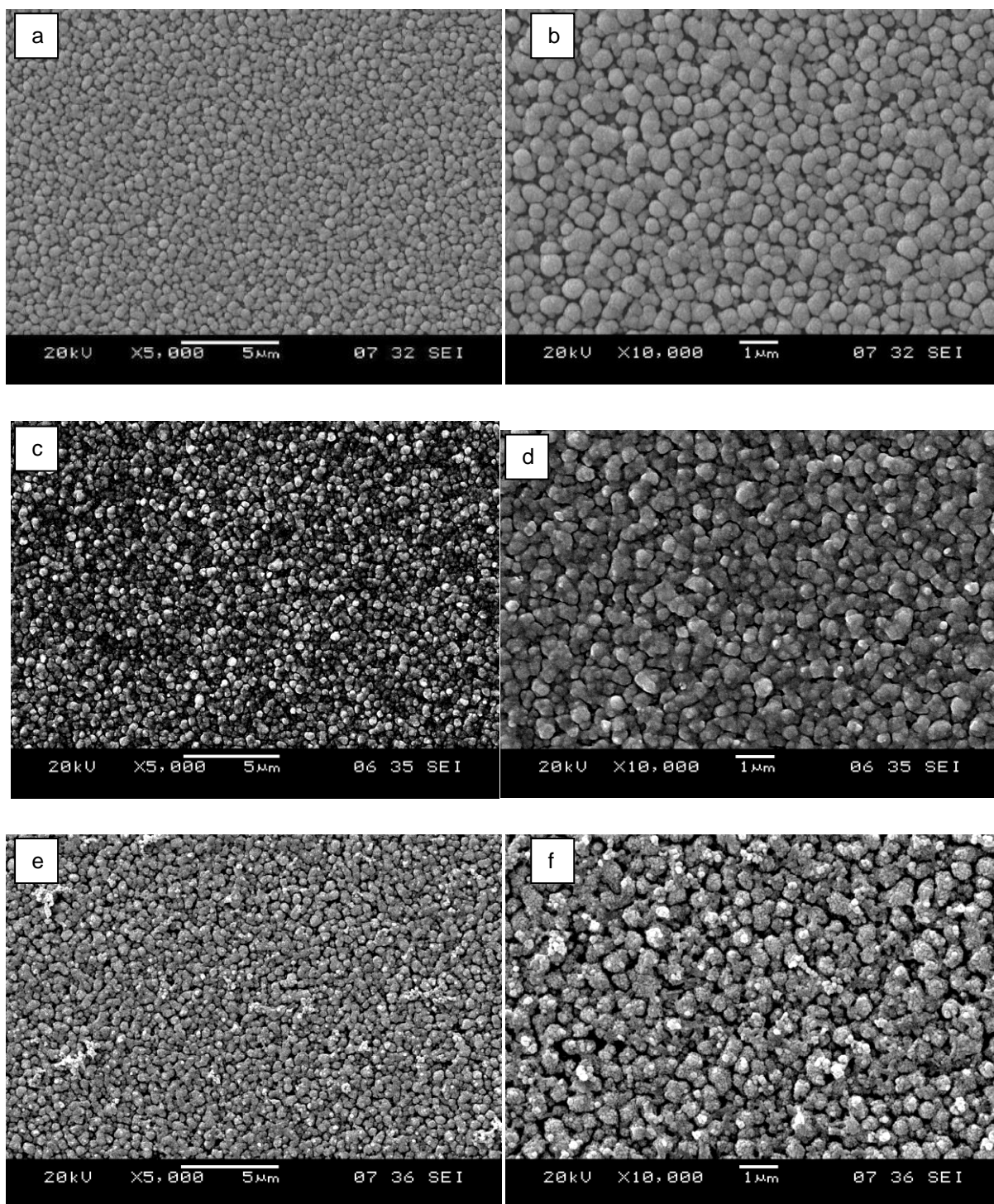


FIGURA 29: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA FILMES FINOS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO: A-B) CO 100% AT, C-D) CO 90% AT, E-F) CO 80% AT, ELETRODEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A 0,5 g/L, H_3BO_3 A 500mmol/L E Na_2SO_4 A 130 mmol/l, DURANTE 100S.

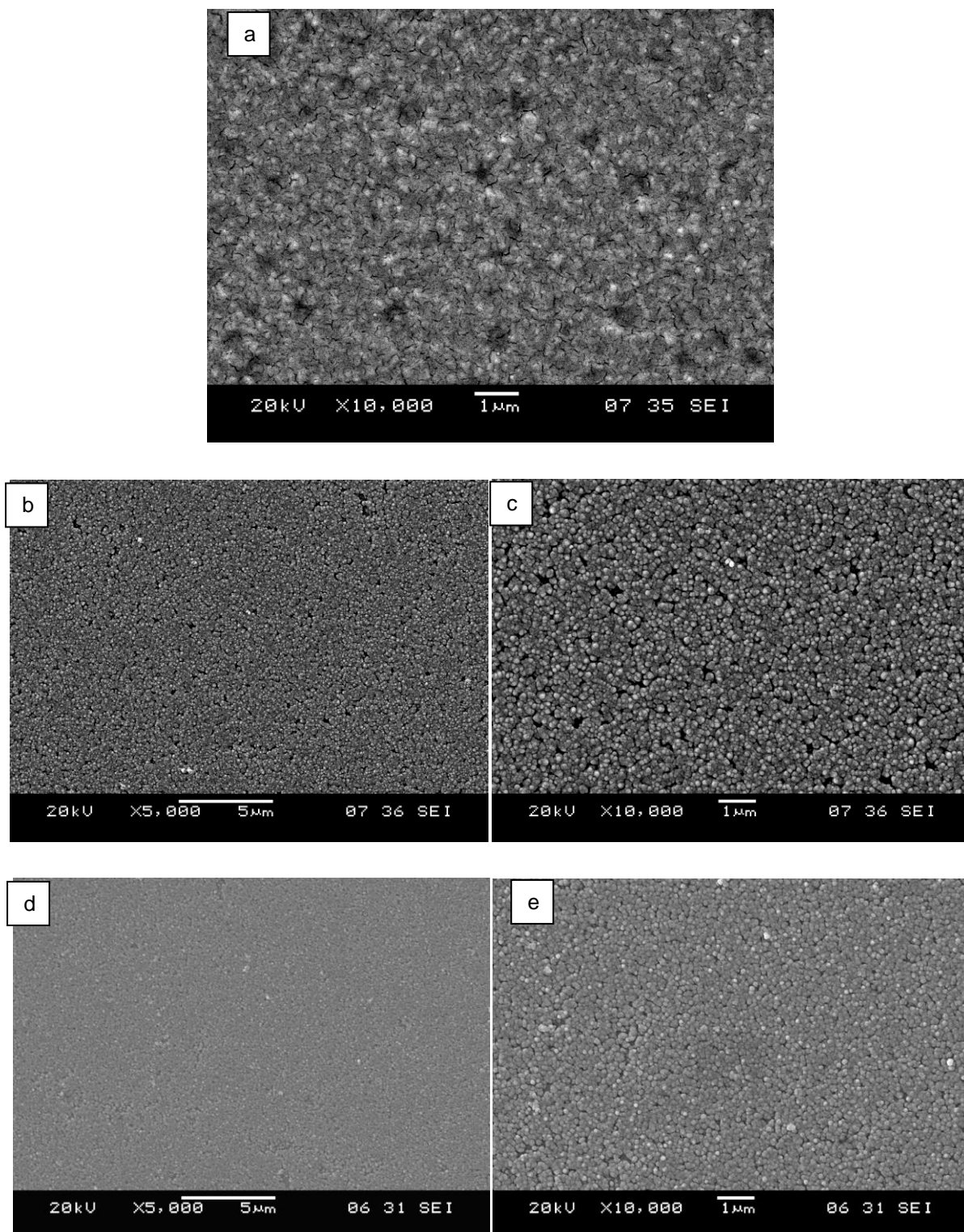


FIGURA 30: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA FILMES FINOS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO: A) 70 CO AT %, B-C) 60 CO AT %, D-E) 50 CO AT %, ELETRODEPOSITADOS APARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A $0,5\text{ g/L}$, H_3BO_3 A 500mmol/L E Na_2SO_4 A 130 mmol/l , DURANTE A) 100S, B-C) E D-E) 40S.

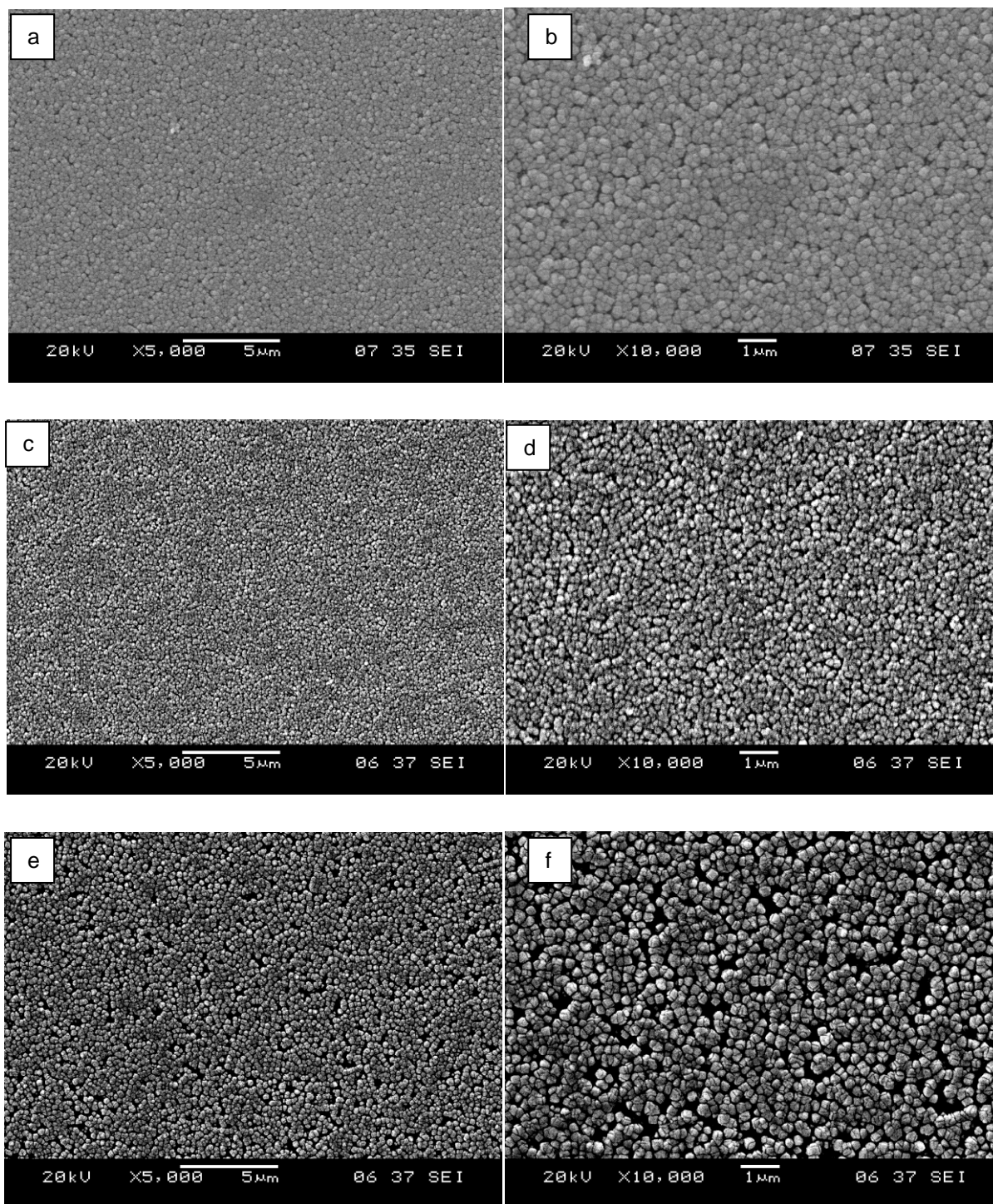


FIGURA 31: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA FILMES FINOS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO: A-B) 40 CO AT %, C-D) 30 CO AT %, E-F) 20 CO AT %, ELETRODEPOSITADOS APARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A $0,5\text{ g/L}$, H_3BO_3 A 500mmol/L E Na_2SO_4 A 130 mmol/l , DURANTE 40S DE DEPÓSITO

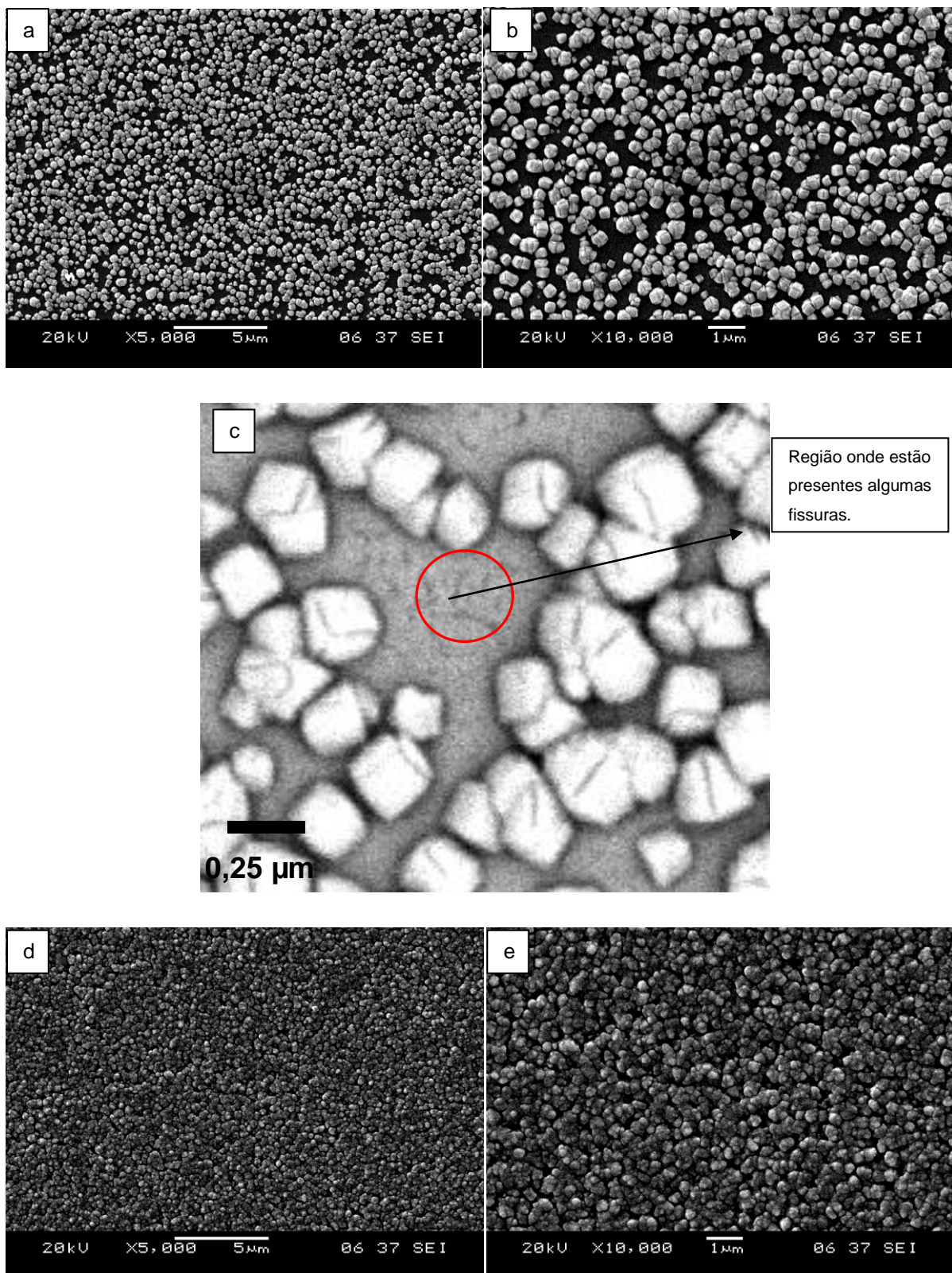


FIGURA 32: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA FILMES FINOS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE COBALTO: A-B-C CO 10% AT, D-E FERRO 100% AT, ELETRODEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES COMPOSTAS POR COBALTO E FERRO A 50mmol/L E COMO ADITIVOS: SACARINA SÓDICA A 0,5 g/L, H_3BO_3 A 500mmol/L E Na_2SO_4 A 130 mmol/l, DURANTE 40 S DE DEPÓSITO.

Na Figura 32 (a) e (b) são mostradas micrografias da amostra com 10 Co at.%. Essa amostra apresenta cristais bem espaçados, o que a uma primeira análise, sugere um filme descontínuo. Quando é obtida uma micrografia com elétrons retro espalhados (BES), Figura 32 (c), nota-se a formação de um filme contínuo, com algumas fissuras detalhadas por um círculo vermelho, com cristais extremamente pequenos, embaixo do filme descontínuo. Isto pode estar associado ao início do processo de nucleação, que é instantâneo (ver Figura 24), pois isto favorece que os núcleos se formem todos de uma vez, levando ao crescimento de um filme contínuo.

A fim de investigar se a composição da liga é a mesma da composição nominal da solução, isto para as concentrações de cobalto e ferro, os filmes foram submetidos à análise composicional pela técnica de EDS. Essa análise permite avaliar em profundidade a composição do depósito sendo possível investigar se há contaminantes incorporados. A análise quantitativa é obtida a partir do espectro de EDS, como o da Figura 15. Na quantificação são obtidos valores percentuais em peso e em concentração atômica. A análise composicional do espectro da Figura 15 é mostrada na Tabela 2

TABELA 2: ANÁLISE COMPOSICIONAL DA LIGA $Co_{80}Fe_{20}$ OBTIDA PELA TÉCNICA DE EDS

Element	Net	Weight %	Weight %	Atom %	Atom %
Line	Counts		Error		Error
C K	141	1.31	+/- 0.45	4.01	+/- 1.36
O K	747	2.50	+/- 0.27	5.72	+/- 0.63
Si K	78032	44.28	+/- 0.23	57.71	+/- 0.30
Fe K	3672	9.56	+/- 0.49	6.27	+/- 0.32
Co K	12987	42.35	+/- 0.81	26.30	+/- 0.50
Total		100.00		100.00	

A Figura 33 mostra a análise composicional obtida a partir dos espectros em que a composição de cobalto na solução variou, nominalmente, de 100 a 0,0 em volume. Os dados estão em percentual atômico. É notável a boa relação linear entre a concentração nominal de cobalto e ferro na solução e o percentual atômico presente no depósito.

Nesse estudo não foi observado os resultados reportados para os sistemas Ni-Fe e Ni-Co^{62,63}. Nesses sistemas, há uma inversão, o metal menos nobre deposita preferencialmente, sendo que este comportamento é chamado de co-deposição anômala. De fato não é possível afirmar que a eletrodeposição de cobalto e ferro sobre Si (111) tipo-n é anômala, pois se verificou a linearidade entre o percentual de cobalto na solução e nos filmes finos. Os resultados obtidos para o sistema $Co_xFe_{100-x}/Si(111)$ estão de acordo com estudos realizados para o sistema Co_xFe_{100-x}/Cu ⁵².

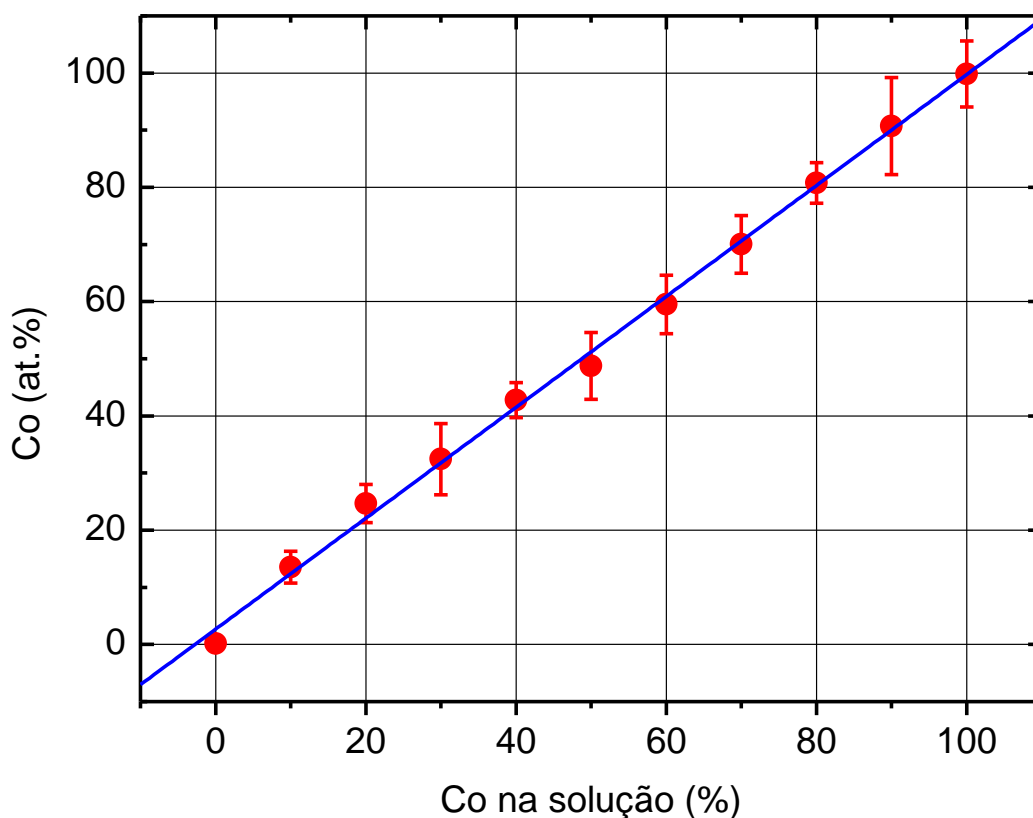


FIGURA 33: ANÁLISE COMPOSICIONAL PELA TÉCNICA DE EDS DO COBALTO PRESENTE NAS LIGAS E COMPARAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO NOMINAL DA SOLUÇÃO.

A partir dos resultados obtidos as ligas $Co_{70}Fe_{30}$ e $Co_{90}Fe_{10}$ foram escolhidas para se estudar mais detalhadamente os processos de nucleação e crescimento e as propriedades elétricas dos filmes eletrodepositados e os resultados são mostrados nas seções 3.2 e 3.3. Essa escolha deve-se basicamente a dois motivos: primeiro por possuírem estruturas cristalinas diferentes o que torna interessante verificar a correlação com os filmes eletrodepositados. Em segundo, essas ligas têm propriedades magnéticas que atraem o interesse da comunidade científica, devido às suas aplicações na tecnologia de armazenamento de dados. A liga $Co_{70}Fe_{30}$ possui boa resistência a corrosão e alto momento magnético por átomo. Enquanto a liga $Co_{90}Fe_{10}$ possui baixo efeito magnetostrictivo, quando comparada às outras ligas de CoFe⁶⁴.

4.2 ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA $Co_{70}Fe_{30}$

A Figura 34 mostra uma série de transientes de corrente obtidos para a deposição de $Co_{70}Fe_{30}$ sobre Si(111) tipo-n em diferentes potenciais. Todos os transientes exibem o pico de nucleação, e a partir desse ponto a curva de corrente passa a ser limitada por difusão. O pico capacitivo, referente dupla camada elétrica não está presente, o que é um indício da ação do eletrólito suporte.

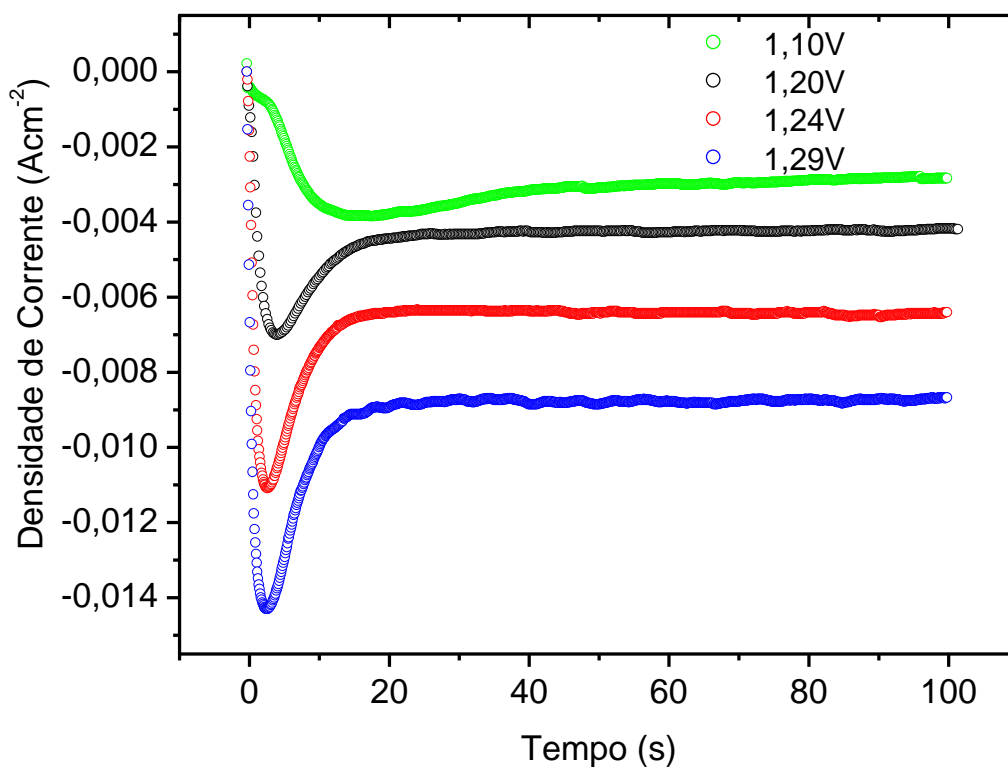


FIGURA 34: TRANSIENTES DE CORRENTE OBTIDOS PARA DIFERENTES POTENCIAIS EM RELAÇÃO AO AG/AGCL, NA ELETRODEPOSIÇÃO DE $Co_{70}Fe_{30}$ SOBRE SILÍCIO.

4.2.1 Nucleação e Crescimento

A Figura 35 mostra os transientes de corrente mostrados da figura 34 duplamente normalizados para que seja possível avaliar o processo de nucleação dos filmes nos diferentes potenciais apresentados na Figura 34.

Os filmes eletrodepositados no potencial de $-1,29V$ (Ag/AgCl) apresentam ótima concordância com o modelo de nucleação instantânea. À medida que o potencial se torna menos negativo, $-1,25V$, $-1,2V$ e $-1,10V$, o processo tende à nucleação progressiva.

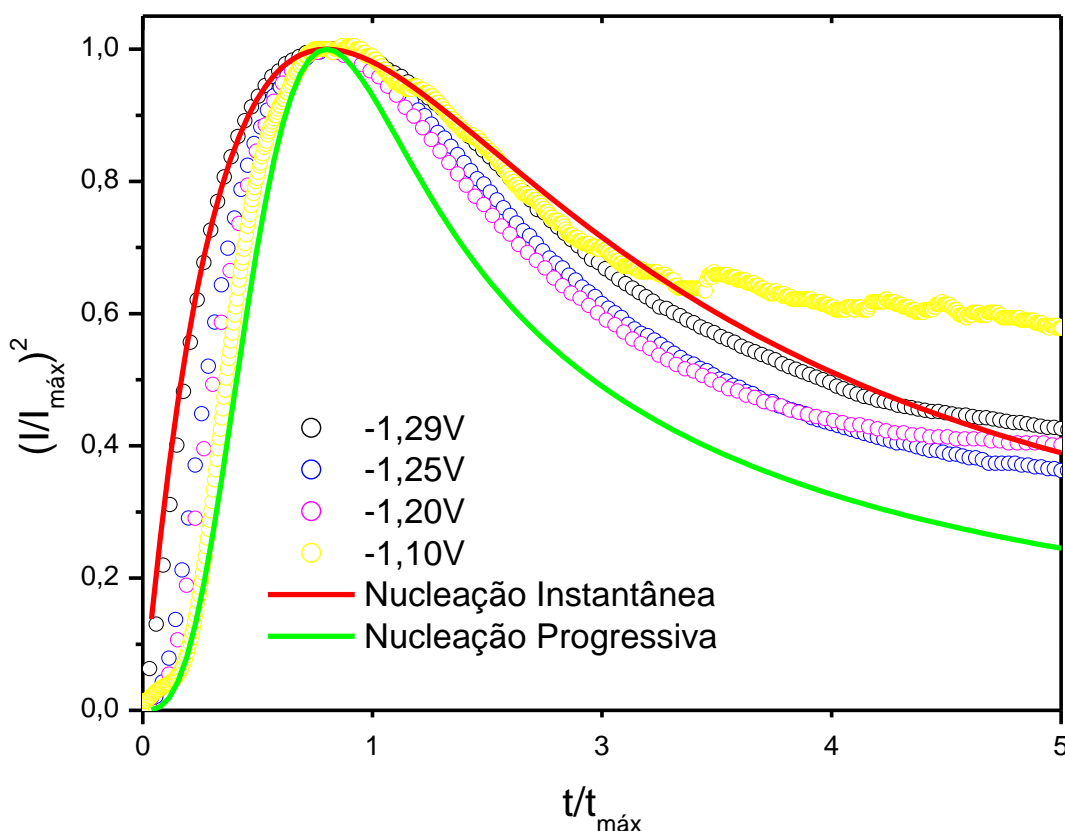


FIGURA 35: TRANSIENTES DE CORRENTES DUPLAMENTE NORMALIZADOS PARA AVALIAR O PROCESSO DE NUCLEAÇÃO DOS DEPÓSITOS.

Para validar a utilização do modelo de Sharifker e Hills³² é necessário estudar o perfil dos transientes de corrente antes do pico de nucleação. É esperado que a

corrente siga a relação $I = \alpha t^n$ que foi apresentada na seção 2.1.5. Os valores previstos para os coeficientes α e n são mostrados na Tabela 1. Se o processo de nucleação da liga é regido pelo modelo de Sharifker e Hills³² o valor de n será 0,5 ou 1,5 tanto para a nucleação progressiva quanto para a nucleação instantânea. Os valores experimentais de n e α podem ser extraídos experimentalmente construindo um gráfico de $\log |I| \times \log t$ e ajustando uma reta na parte linear desses gráficos antes do tempo máximo ($t_{m\acute{a}x}, I_{m\acute{a}x}$). A Figura 36 mostra os transientes de corrente em escala logarítmica para diferentes potenciais de depósito da liga $Co_{70}Fe_{30}$.

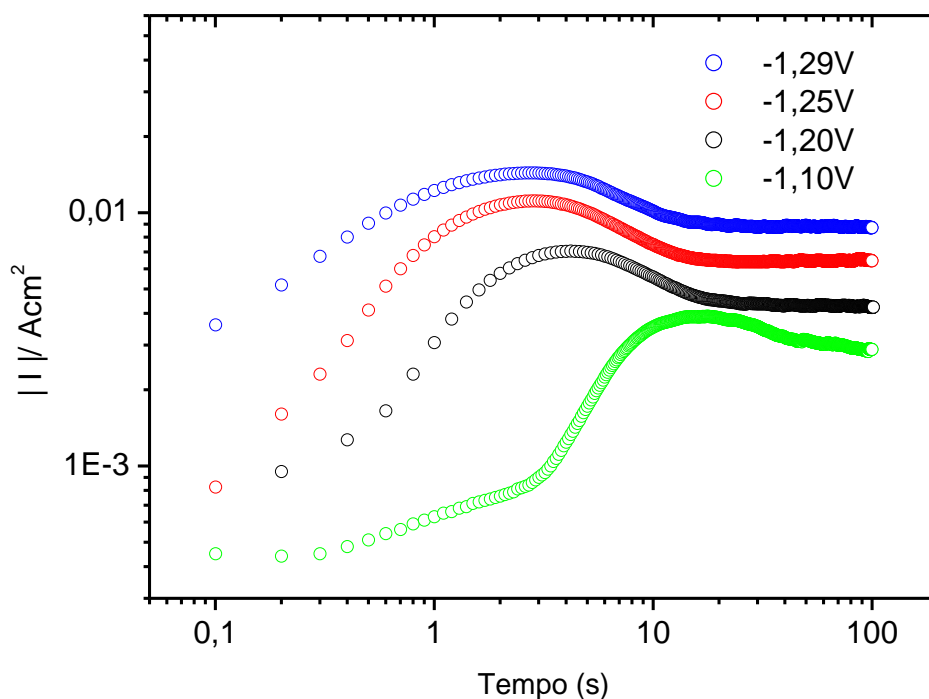


FIGURA 36: TRANSIENTES DE CORRENTE EM ESCALA LOGARÍTMICA PARA OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES n E α DA EQUAÇÃO $I = \alpha t^n$ PARA A LIGA $Co_{70}Fe_{30}$.

A Figura 37 mostra os coeficientes α e n em função do potencial (Ag/AgCl) aplicado ao eletrodo de trabalho. À medida que o potencial se torna mais negativo o valor de n diminui de aproximadamente 1,5 em -1,10V, para 0,5 em -1,29V caracterizando, de acordo com os valores apresentados na tabela 1, nucleação progressiva e instantânea com núcleos hemisféricos, respectivamente, tendo em vista que o valor de n evolui de 0,5 para 1,5 na medida em que o processo de nucleação muda de instantânea para progressiva. Com base nesses valores

experimentais acredita-se que os núcleos possuem forma hemisférica por difusão planar. Valores intermediários à 0,5 e 1,5 caracterizam outros processos de nucleação.

O coeficiente α é diretamente proporcional a densidades de núcleos N_0 , no caso da nucleação instantânea, e à taxa de nucleação AN_0 , para a nucleação progressiva. Nota-se que à medida que o potencial catódico torna-se mais negativo o valor de α aumenta gradativamente mudando a ordem de grandeza, atingindo o valor máximo em -1,29V, sendo que nesse potencial a nucleação é instantânea.

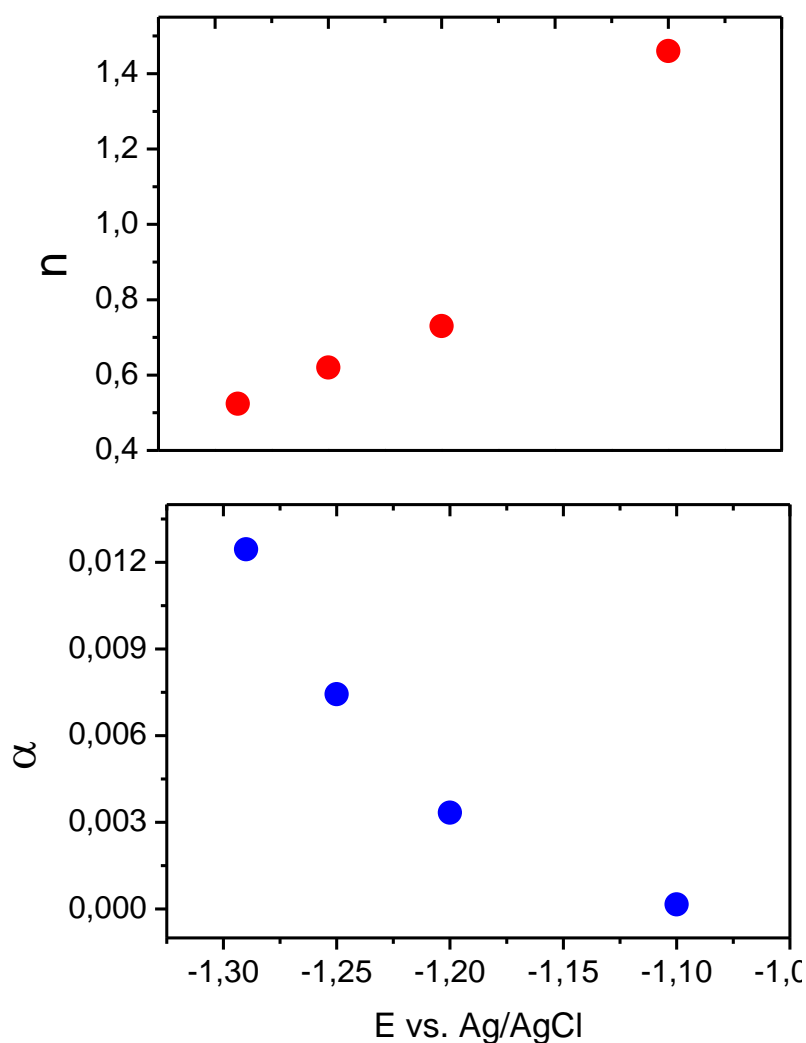


FIGURA 37: COEFICIENTES α e n DA RELAÇÃO $I = \alpha t^n$ OBTIDOS A PARTIR DOS TRANSIENTES DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE $Co_{70}Fe_{30}$

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com os resultados do estudo do processo de nucleação dos filmes finos da liga $Co_{70}Fe_{30}$, tem-se que no potencial $-1,29V$ a nucleação é instantânea com núcleos hemisféricos crescidos por difusão planar. Com a intenção de investigar o início do processo de nucleação nesse potencial, isto é, tentar observar a forma dos primeiros núcleos, foram preparadas amostras com quatro tempos de depósito: 0,5 s, 1,5 s, 2,5 s, 5,0 s. Nos tempos de 0,5 e 1,5 s a corrente ainda não atingiu o pico de nucleação, e esses tempos correspondem ao disparo inicial da corrente. No tempo de 2,5 s a corrente atinge o valor máximo ($I_{m\acute{a}x}$) ou pico de nucleação. A amostra de 5 s foi eletrodepositada na região de tempo em que a corrente começa a diminuir, indicando o controle por difusão. A Figura 38 mostra como evolui o tamanho das estruturas formadas a partir da coalescência dos núcleos formados no início da eletrodeposição potencioestática.

Para a amostra de 0,5 s, Figura 38 (a), na magnificação apresentada, não é possível observar a forma inicial das estruturas, entretanto, com um maior aumento é possível perceber a forma hemisférica dessas estruturas, como mostrado na Figura 40 (a). Desta forma é possível que as estruturas que aparecem na Figura 40 (a) sejam os núcleos formados no início do processo de nucleação. Isto está em concordância com os resultados esperados para a forma dos núcleos, pois de acordo com o valor experimental do coeficiente n obtido para o potencial de $-1,29V$ a forma do núcleo deve ser hemisférica. Em resumo, essa investigação microscópica comprova os resultados mostrados na Figura 37 para o potencial de $-1,29V$, em que a forma do núcleo deve ser hemisférica se n vale 0,5.

A partir da coalescência desses núcleos hemisféricos são formadas as estruturas com formas circulares mostradas na Figura 38 (b). Essas estruturas evoluem no tempo e também coalescem, isso pode ser observado na Figura 38 (b) e (c), e após um longo tempo de depósito (100 s) forma-se o filme que se torna compacto e recobre todo o substrato (ver Figura 30 (a)).

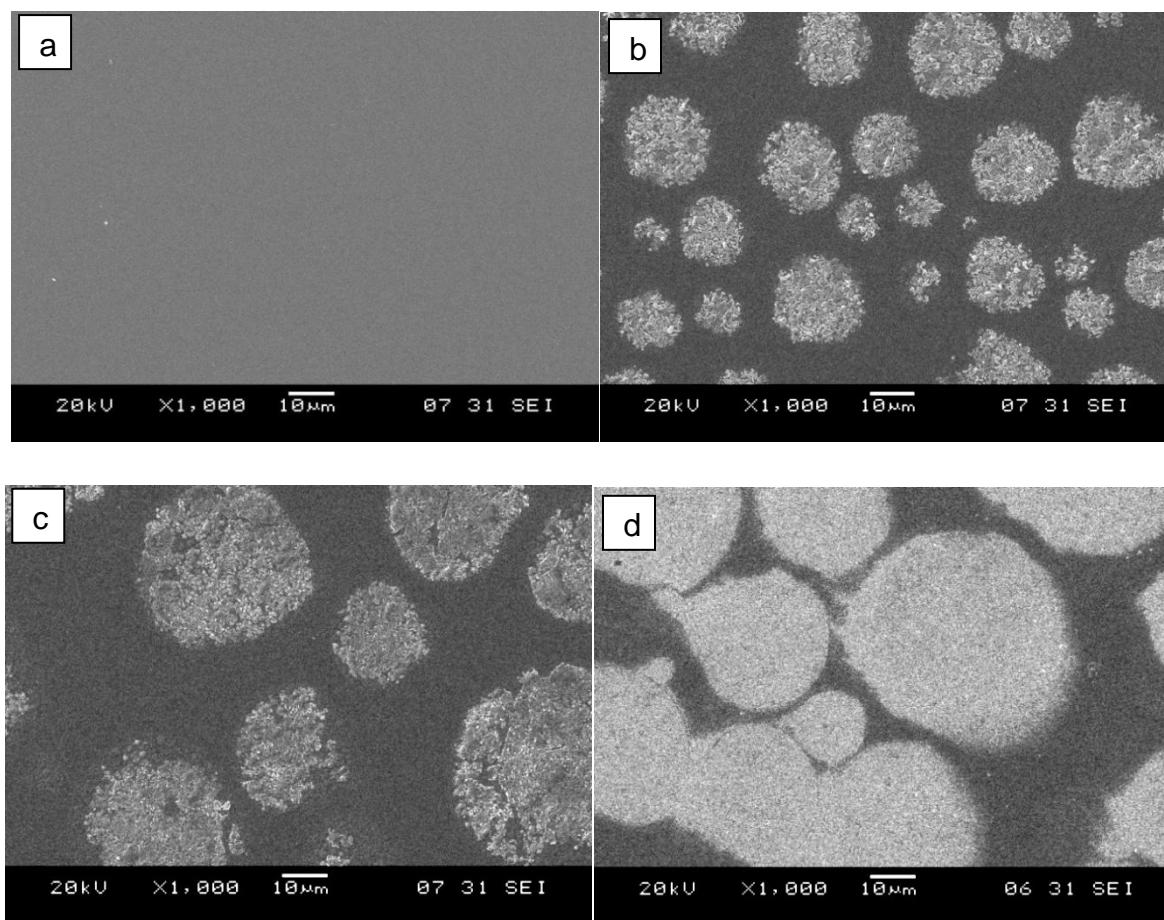


FIGURA 38: FIGURA 35: MICROGRAFIAS DA LIGA $Co_{70}Fe_{30}$, EM DIFERENTES TEMPOS DE DEPÓSITO À -1,29 V: A) 0,5 S, B) 1,5S, C) 2,5 S E D) 5 S EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO, CRESCIMENTO E COALESCÊNCIA DOS NÚCLEOS.

A Figura 38 mostra como evolui o diâmetro das estruturas circulares em função do tempo de depósito. A medida do tamanho médio das estruturas foi obtida em um programa próprio para análise de imagens o *Gatan Digital Micrograph version 3.6.5*. No início do processo, a partir da formação dos primeiros núcleos, o tamanho das estruturas circulares aumenta rapidamente. A partir de 2,5 segundos há uma tendência de saturação na curva, indicando o recobrimento quase total do substrato, o que acarreta na diminuição da superfície eletroativa e como consequência a diminuição no valor da corrente que flui na célula.

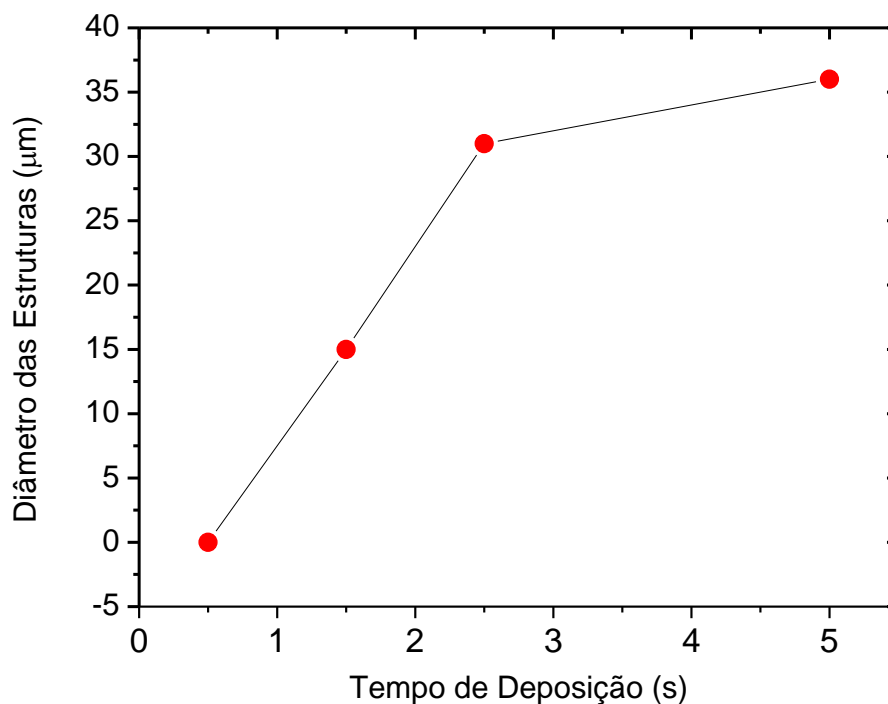


FIGURA 39: EVOLUÇÃO NO TEMPO DAS ESTRUTURAS MOSTRADAS NA FIGURA 35

A Figura 40 mostra a metodologia aplicada na obtenção do tamanho das estruturas, sendo que este processo consiste na análise dos histogramas obtidos pelo *Gatan Digital Micrograph version 3.6.5*. Na micrografia da Figura 40 (a) o tamanho médio das estruturas está em torno de 235 nm . O histograma da figura 40 (d) mostra a distribuição do tamanho das partículas para a amostra eletrodepositada por cinco segundos (5s). A partir dessa análise é possível obter que o tamanho médio das partículas é de 53 nm . Essas partículas formadas em 5 s de depósito vão se compactando ao longo do tempo e formam o filme uniforme mostrado na Figura 30 (a).

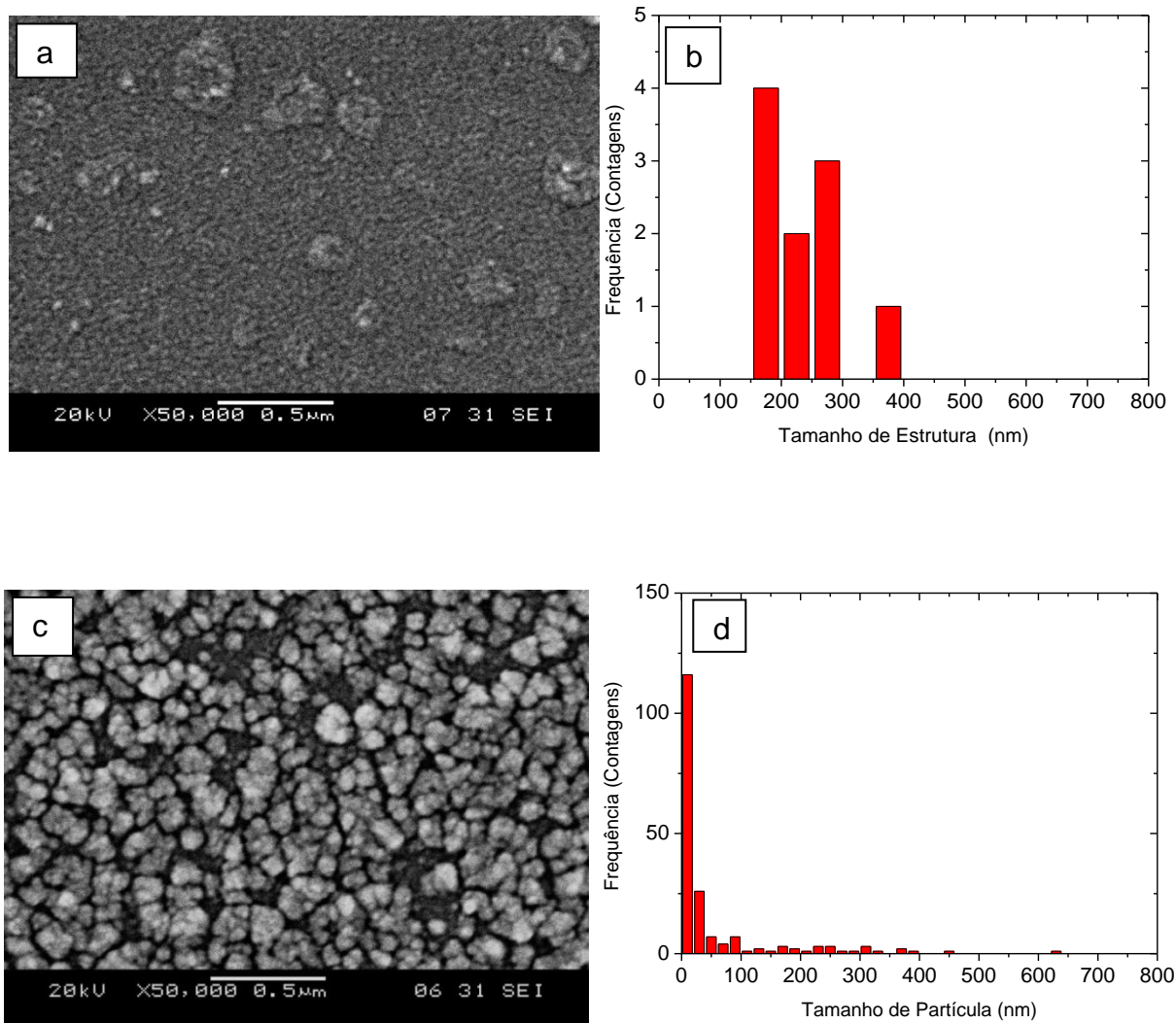


FIGURA 40: A) MICROGRAFIA E B) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS NUCLEOS PARA A AMOSTRA COM TEMPO DE DEPÓSITO DE 0,5 S. C) MICROGRAFIA E D) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS PARA A AMOSTRA COM 5 S DE DEPÓSITO.

4.2.3 Microscopia de Força Atômica

As imagens obtidas por microscopia de força atômica têm a finalidade de sondar a rugosidade da liga $Co_{70}Fe_{30}$. As imagens foram obtidas para uma amostra eletrodepositada sob potencial catódico de -1,29V e espessura em torno de 200 nm, cuja micrografia é mostrada na figura 30 (a). Os resultados indicam para a imagem com dimensão de $5 \times 5 \mu m$, mostrada na figura 41 (a), rugosidade rms (*root means square*) é de 10nm, que foi obtida através do software para o tratamento de imagens do AFM. Este resultado é satisfatório e comprova a ação dos aditivos, que agem dando melhor acabamento aos filmes finos de cobalto e ferro eletrodepositados, principalmente a ação da sacarina sódica que atua no nivelamento da superfície.

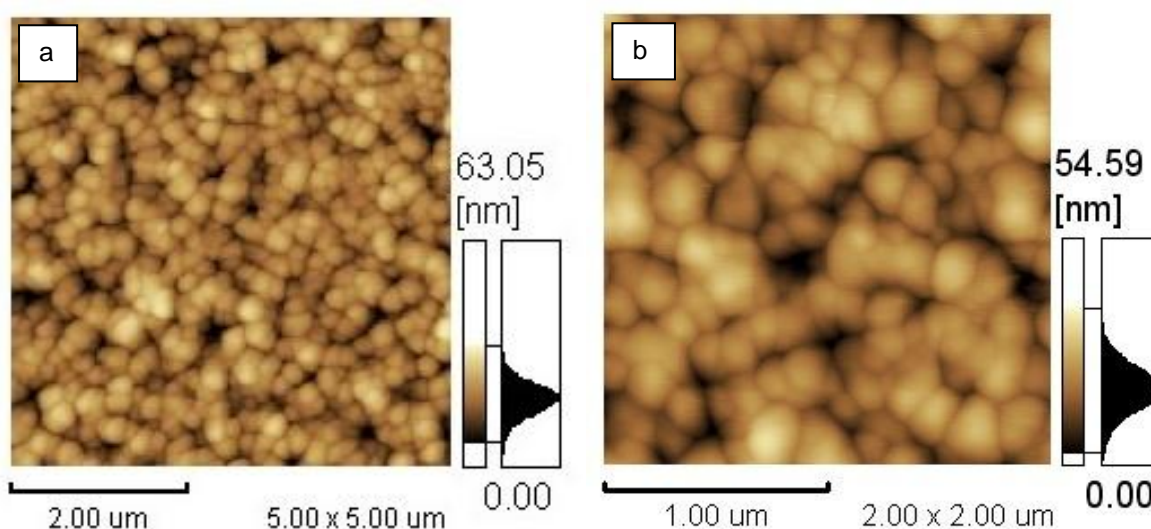


FIGURA 41: IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA LIGA $Co_{70}Fe_{30}$ COM UM TEMPO DE DEPÓSITO DE 100 S E A UM POTENCIAL CATÓDICO DE -1,29 V.

Os resultados obtidos da análise morfológica dessa liga por AFM comprovam o que a MEV sugeria, isto é, baixa rugosidade. Sendo importante observar a geometria tridimensional dos cristalitos, pois no início do processo de crescimento do filme há uma componente 2D forte seguido do crescimento 3D.

4.3 ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA $Co_{90}Fe_{10}$

4.3.1 Nucleação e Crescimento

A Figura 42 (a) mostra uma série de transientes de corrente obtidos para a deposição de $Co_{90}Fe_{10}$ sobre Si(111) tipo-n. Todos os transientes exibem o pico de nucleação, e a partir desse ponto a corrente passa a ser limitada por difusão. O pico capacitivo, referente à dupla camada elétrica também não se pronuncia para essa liga. A densidade de corrente máxima aumenta à medida que o potencial se torna mais negativo, como esperado.

Os transientes da Figura 42 (a) foram duplamente normalizados, para avaliar se a nucleação é progressiva ou instantânea. Os resultados são confrontados com os valores teóricos esperados de acordo com o modelo de Sharifker e Hills³² e são mostrados na Figura 42 (b), sendo que para o potencial de -1,23 V a nucleação é instantânea.

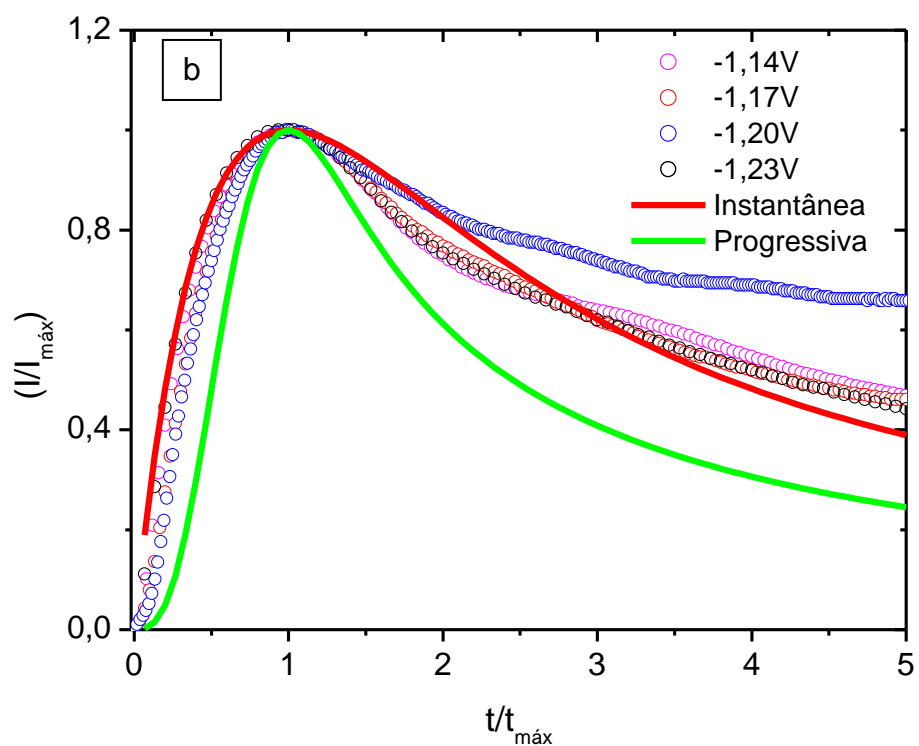
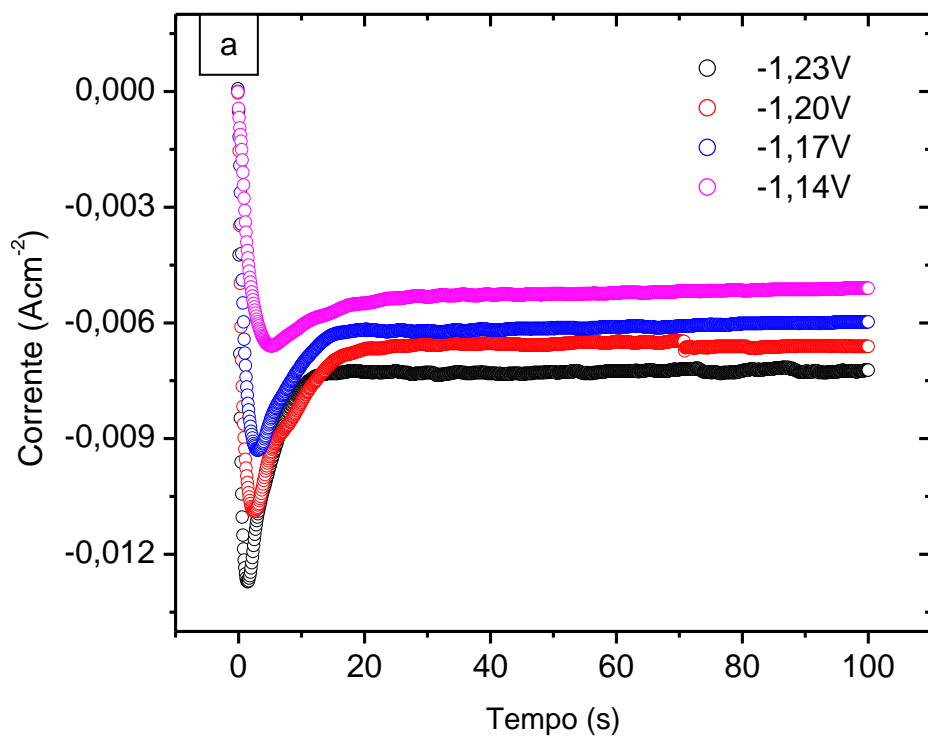


FIGURA 42 A) TRANSIENTES DE CORRENTE OBTIDOS NAS ELETRODEPOSIÇÕES POTENCIOSTÁTICAS EM DIFERENTES POTENCIAIS PARA A LIGA $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ E B) TRANSIENTES DUPLAMENTE NORMALIZADOS PARA O ESTUDO DO PROCESSO DE NUCLEAÇÃO

Seguindo a mesma metodologia e sistemática apresentada para a liga $Co_{70}Fe_{30}$ os transientes de corrente da Figura 41 (a) foram utilizados para construir um gráfico do $\log |I|$ x $\log t$, como mostrado na Figura 43, com a finalidade de se obter os valores experimentais dos coeficientes α e n para a liga $Co_{90}Fe_{10}$. Como descrito na seção 3.2.1, esses valores são obtidos a partir do ajuste de uma reta na parte linear das curvas $\log |I|$ x $\log t$ para diferentes potenciais.

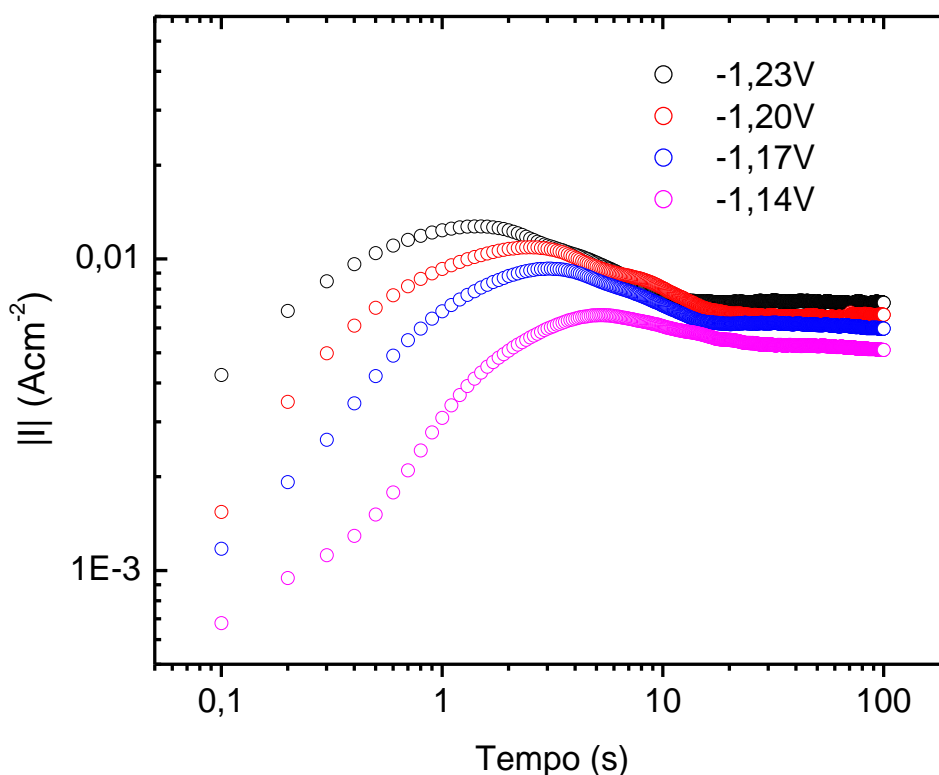


FIGURA 43: TRANSIENTES DE CORRENTE EM ESCALA LOGARITMICA PARA OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES n E α DA EQUAÇÃO ESPERADA $I = \alpha t^n$, PARA A LIGA $Co_{90}Fe_{10}$.

No potencial de $-1,23\,V$ o valor de n vale 0,5. Este valor está de acordo com o previsto para a nucleação instantânea com corrente limitada por difusão, e mostrado na Tabela 1. Desta forma e análogo ao que é mostrado na Figura 42 (b) para o potencial de $-1,23\,V$ (Ag/AgCl) a eletrodeposição de $Co_{90}Fe_{10}$ está em boa concordância com o modelo de Sharifker e Hills³².

O valor de n oscila em torno de 0,5 sendo possível afirmar que a nucleação é instantânea com núcleos que crescem hemisféricos por difusão esférica, ao contrário

da liga $Co_{70}Fe_{30}$ em que as frentes de difusão são planares. Seguindo o mesmo comportamento da liga $Co_{70}Fe_{30}$ o valor de α aumenta à medida que o potencial torna-se mais negativo. A Figura 44 mostra como variam os coeficientes n e α em relação ao potencial catódico para a liga $Co_{90}Fe_{10}$.

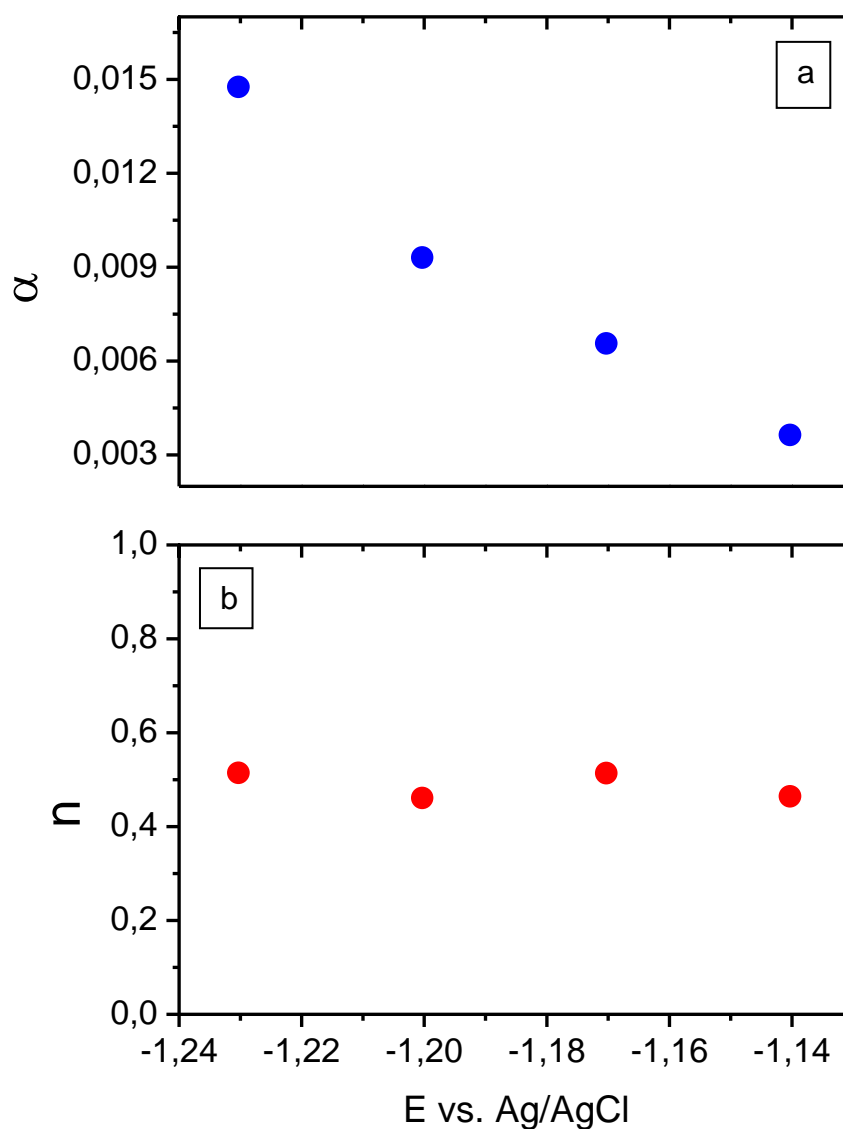


FIGURA 44: COEFICIENTES α e n DA RELAÇÃO $I = \alpha t^n$ OBTIDOS A PARTIR DOS TRANSIENTES DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE $Co_{90}Fe_{10}$

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de comprovar os resultados obtidos a partir da análise dos transientes de corrente em escala logarítmica, ou seja, saber se realmente a forma dos núcleos para a eletrodeposição de $Co_{90}Fe_{10}$ é hemisférica, quando $n = 0,5$, foi realizada uma investigação microscópica (MEV) em amostras eletrodepositadas em diferentes tempos de depósito: 0,5, 1,0, 1,5, e 5,0 segundos, no potencial catódico de -1,23V. Nesse potencial, há boa concordância com o modelo de nucleação instantânea para a eletrodeposição de $Co_{90}Fe_{10}$. As micrografias mostradas na Figura 45 revelam a forma dos primeiros núcleos bem como a evolução dos mesmos.

É possível perceber claramente que para a amostra com 0,5 s de depósito os núcleos formados têm forma hemisférica, o que comprova o resultado previsto pelo valor de n , isto é, os núcleos possuem forma hemisférica. À medida que o tempo aumenta de 0,5 para 1,0 segundos é possível perceber o aumento no tamanho das partículas. Com 5,0 segundos de depósito o filme cobre praticamente todo o substrato apresentando textura granular. Esses cristalitos são muito maiores quando comparados aos da liga $Co_{70}Fe_{30}$. Isto sugere um aumento na rugosidade dessa liga.

A Figura 45 (e) mostra como evolui o tamanho médio das partículas em função do tempo. De 0,5 para 1,0 segundos há um aumento mais acentuado no tamanho médio das partículas, que aumenta de 57 para 109 nm. A partir de 1,0 segundo há uma tendência de saturação na curva, sendo que em 5 segundos as partículas têm tamanho médio de 133nm.

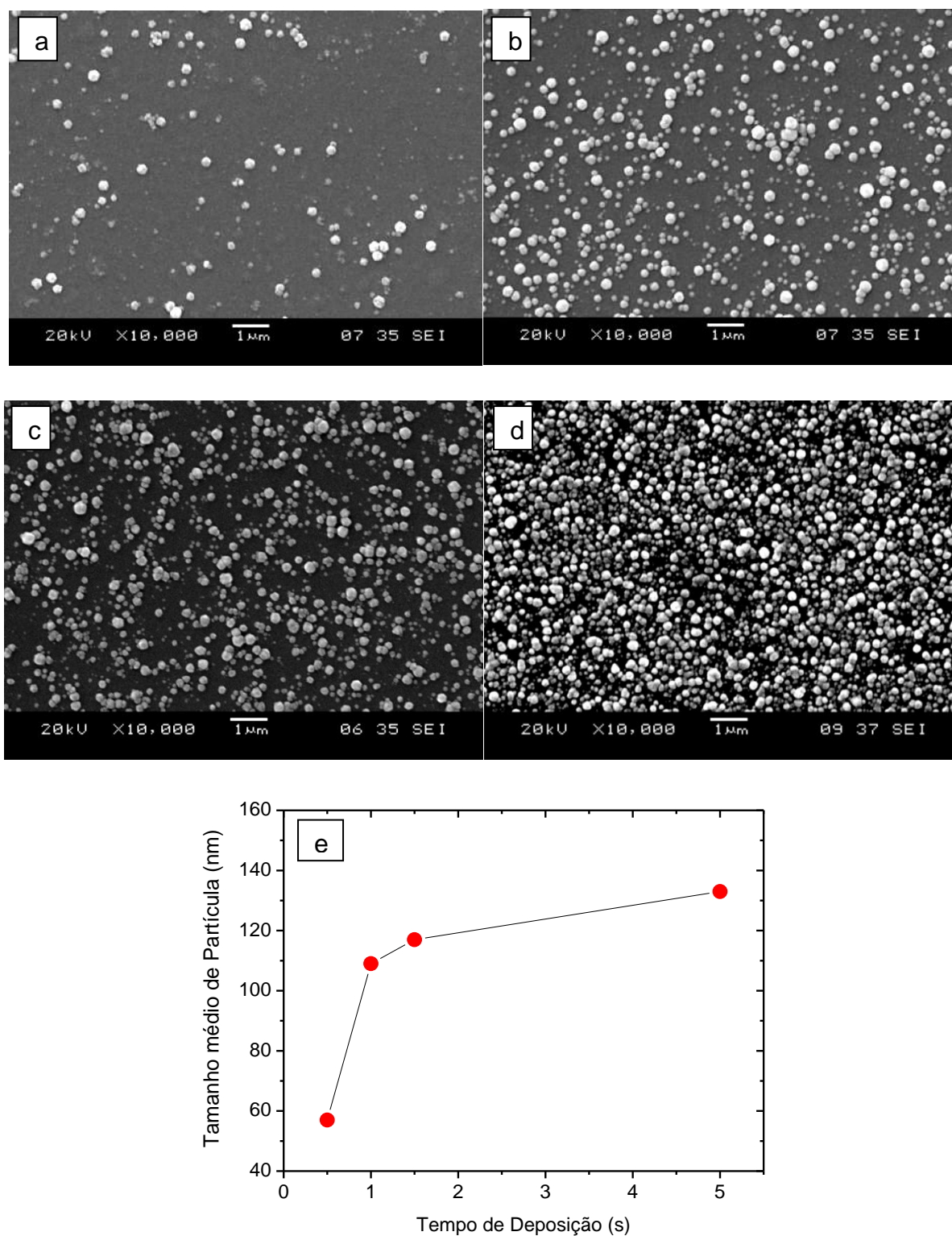


FIGURA 45: MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPÓSITO DA LIGA $Co_{90}Fe_{10}$ SOB POTENCIAL CATÓDICO DE -1,23V: A) 0,5S B) 1,0S C) 1,5S D) 5,0S E) EVOLUÇÃO NO TEMPO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS.

4.3.3 Microscopia de Força Atômica

As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas para uma amostra eletrodepositada por 100s em um potencial catódico de -1.23V. A análise da superfície indica para a amostra com dimensões de 5x5 μ m que a rugosidade rms é de 26,0nm. Como esperado, para essa liga a rugosidade é maior em relação à liga $Co_{70}Fe_{30}$, pois o filme apresenta textura mais granular, com cristalitos maiores. A Figura 46 mostra as imagens em diferentes tamanhos obtidas para a liga $Co_{90}Fe_{10}$.

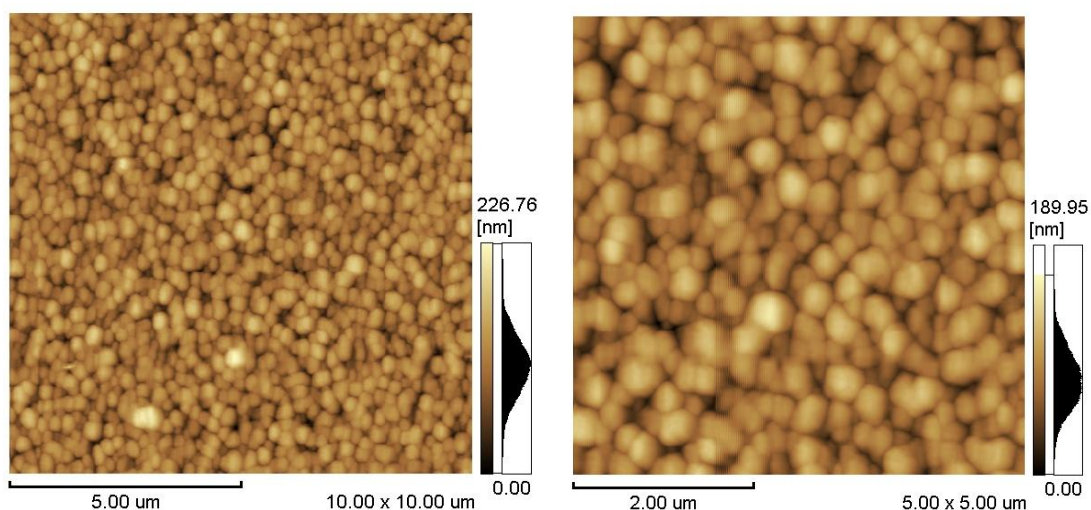


FIGURA 46: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA A LIGA $Co_{90}Fe_{10}$ COM TEMPO DE DEPÓSITO DE 100S EM UM POTENCIAL CATÓDICO DE -1,23V

A partir da análise morfológica realizada é possível observar que as ligas $Co_{70}Fe_{30}$ e $Co_{90}Fe_{10}$ possuem modos de crescimento diferentes. Para a liga $Co_{70}Fe_{30}$, como foi observado nas análises de MEV, há uma componente 2D forte seguido do crescimento 3D o que segundo a literatura sugere um crescimento do tipo Stranski-Krastanov⁶⁵. No entanto para a liga $Co_{90}Fe_{10}$ o crescimento é 3D desde o início sendo possível afirmar que o crescimento segue o mecanismo de Volmer-Weber^{66,67}, que consiste no crescimento tridimensional de aglomerados de maneira aleatória, o que gera filmes uniformes que recobrem todo o substrato.

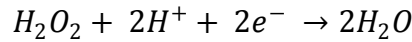
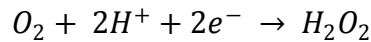
É interessante notar a grande consistência em que todas as técnicas analíticas empregadas neste estudo colaboram nesta interpretação.

4.4 MONITORAMENTO IN-SITU DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO NOS FILMES FINOS DAS LIGAS $Co_{70}Fe_{30}$ E $Co_{90}Fe_{10}$

A Figura 48 mostra as medidas de resistência *in-situ* aos tratamentos térmicos, pelo método das quatro pontas durante uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Para as ligas $Co_{70}Fe_{30}$ e $Co_{90}Fe_{10}$, o monitoramento da resistência foi feito da temperatura ambiente até 700°C e 650°C respectivamente. Para a liga $Co_{70}Fe_{30}$ o aumento da resistência até em torno de 500°C é esperado, pois a resistência elétrica dos metais aumenta com a temperatura. Inicialmente esperava-se que houvesse alguns picos ou abaulamentos na curva de resistência, indicando a formação de silicetos, pois a formação de fase é acompanhada de uma variação na resistência elétrica. Entretanto, nota-se que a resistência elétrica começa a diminuir, havendo uma redução abrupta a partir de 490°C, o que não era esperado. É possível identificar apenas um leve pico na resistência elétrica em torno de 560°C, o que pode estar associado à formação de algumas fases de silicetos. Esse pico está evidenciado no detalhe da Figura 48 (a).

Essa redução abrupta na resistência elétrica pode ser atribuída à fuga da corrente que é conduzida inicialmente pelo filme, e após determinado instante começa a ser conduzida pelo substrato, pois o silício é um semicondutor e sua resistência elétrica diminui com o aumento da temperatura^{68,69}. Nesse estudo, o que está sendo monitorado é a resistência elétrica do filme sobre o substrato de silício, e enquanto o filme for mais condutor que o silício a corrente não flui pelo substrato. À medida que a temperatura aumenta há uma disputa entre filme e substrato e como a resistência do substrato está diminuindo, a corrente sofre uma fuga não sendo mais conduzida preferencialmente pelo filme e sim pelo substrato. É possível que haja uma fina e descontínua camada isolante de óxido entre filme e substrato, que pode ser proveniente do processo de eletrodeposição, uma vez que há a redução de oxigênio gasoso no eletrodo de trabalho, como mostrado nas reações abaixo

Em solução ácida



Deste modo a viável existência de uma fina camada de SiO_2 , torna a resistência de contato elevada, sendo necessárias temperaturas mais elevadas para que haja o rompimento do óxido e conseqüentemente a condução pelo substrato. Esse comportamento também é observado para a liga $Co_{90}Fe_{10}$, inclusive o pico referente à possível formação de siliceto, que é mostrado no detalhe da Figura 48 (b). Porém é observado um deslocamento para temperaturas mais baixas, no caso 390 °C, para iniciar a queda na resistência e na temperatura em torno de 490 °C observa-se o pico observado em 560 °C para a liga de $Co_{70}Fe_{30}$.

Na liga $Co_{70}Fe_{30}$ foi realizado um tratamento térmico isotérmico à temperatura de 540 °C por três horas, com monitoramento da resistência elétrica, como mostrado na figura 48 (a). Nesta amostra não foi observado pela difração de raios-X a presença de silicetos, como mostrado na Figura 49 (b). É possível perceber apenas uma leve redução na resistência devido à mudança na morfologia, pois o tamanho de grão aumenta cerca de 40%, o que pode ser observado através do difratograma devido ao estreitamento no pico (110). Entretanto, quando a amostra é aquecida até 650 °C, e nessa temperatura mantida por 1,5 horas a análise por difração de raios-X revela a formação dos silicetos Co_2Si , $CoSi$ e Fe_2Si , o que é mostrado na Figura 50. O pico na resistência mostrado na Figura 50 (a) corresponde ao leve pico mostrado no detalhe da Figura 48 (a), coincidindo também com a temperatura em que ele ocorre, que é 560°C. Quando a temperatura atinge 650°C a resistência começa a aumentar, pois nessa temperatura há energia suficiente para que os átomos de silício rompam a barreira de difusão causada pela presença do óxido de silício e difundam através do filme chegando à superfície.

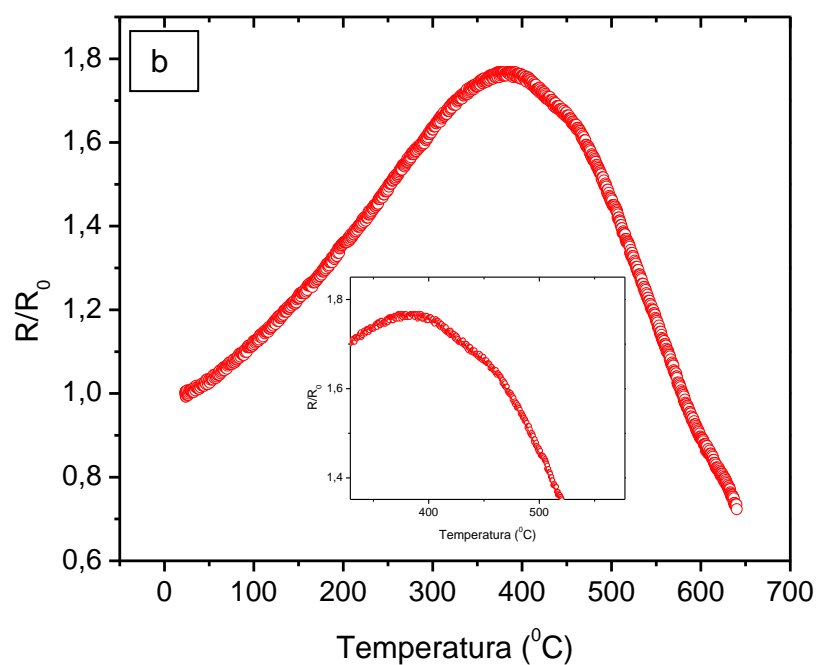
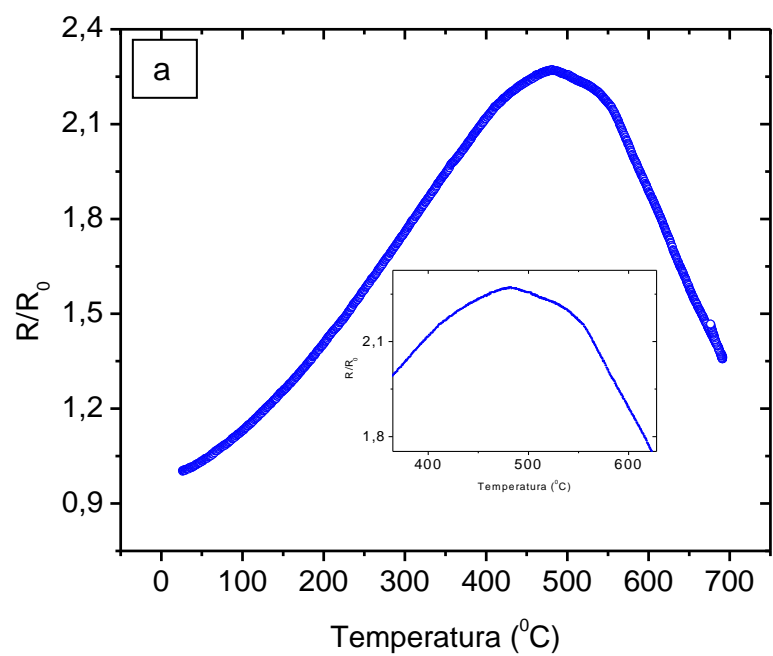


FIGURA 48: MONITORAMENTO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS DE COBALTO E FERRO A) $Co_{70}Fe_{30}$ E B) $Co_{90}Fe_{10}$. NO DETALHE SÃO MOSTRADOS OS PICOS ATRIBUÍDOS A FORMAÇÃO DE SILICETOS.

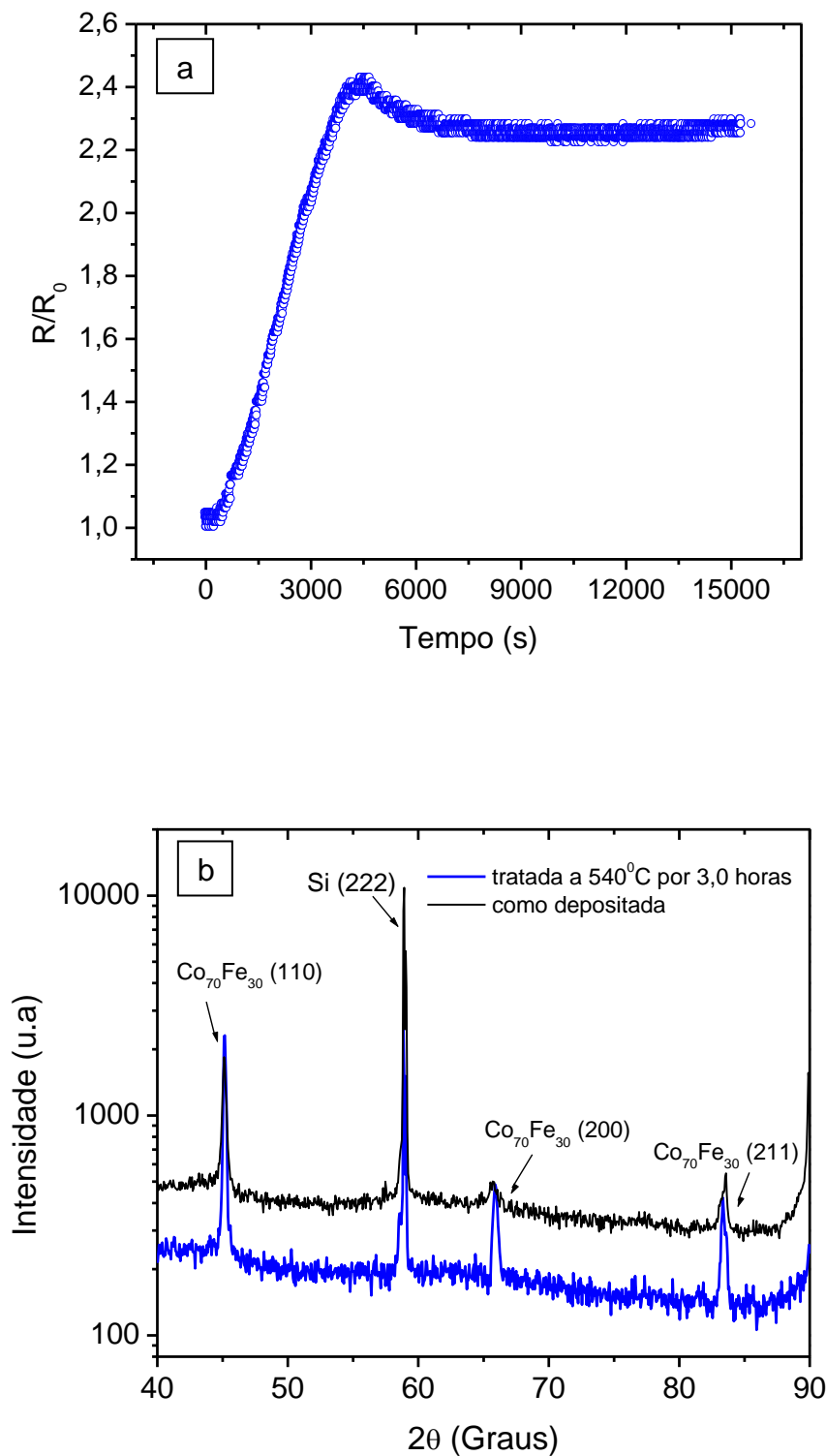


FIGURA 49: A) TRATAMENTO ISOTÉRMICO A 540 °C POR 3 HORAS B) DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA COMO DEPOSITADA E TRATADA ISOTERMICAMENTE MOSTRANDO QUE NÃO HÁ FORMAÇÃO DE SILICETOS. ISTO PARA A LIGA $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$.

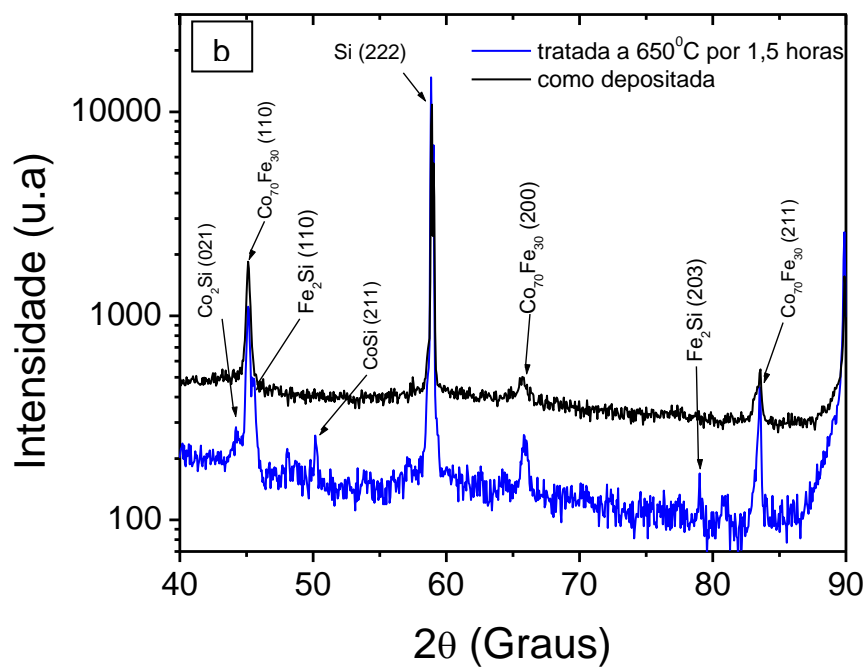
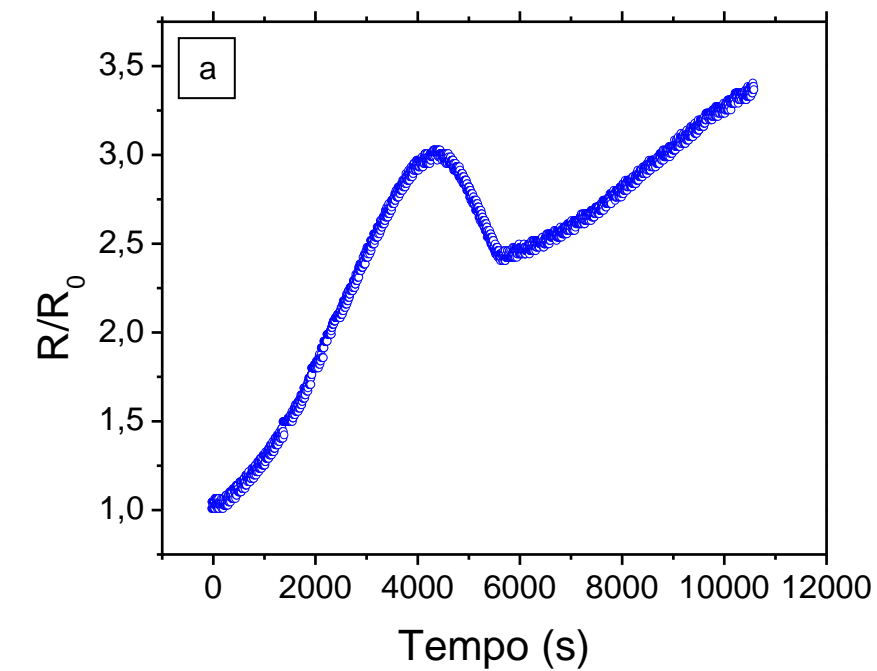


FIGURA 50 A) TRATAMENTO ISOTÉRMICO A TEMPERATURA DE 650 °C POR 1,5 HORAS E B) DIFRATOGRAMAS MOSTRANDO A FORMAÇÃO DE SILICETOS NA TEMPERATURA DE 650°C. AMBOS PARA A LIGA $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$.

Alguns resultados reportados na literatura mostram a dificuldade de se obter informações sobre a resistência elétrica de folha acima de 300⁰C, para sistemas sobre semicondutores em arranjo p-n-p onde o contato é realizado sobre uma camada dopada tipo p. Demonstrado que para temperaturas superiores a 300⁰C a resistência decresce abruptamente com o mesmo comportamento esperado para semicondutores intrínsecos e que com a variação da resistência de contato, controlado pela dopagem, pode deslocar a temperatura de inflexão das curvas de resistência durante um aquecimento controlado⁷⁰.

Os resultados de Corvasce et al.⁷⁰ comprovam os resultados apresentados neste trabalho: uma resistência equivalente oriunda da combinação da resistência do filme associada com uma resistência de contato, provavelmente devido a uma fina camada de óxido de silício, pode impedir uma reprodutibilidade nas medidas, visto que não há um controle na produção desta camada de SiO₂.

A fim de verificar se a queda na resistência elétrica é realmente causada pelo substrato de Si, foi depositado por “sputtering” um fino filme de ouro sobre silício com cerca de 30 nm e feita a medida de resistência elétrica. Ressaltando que o substrato sofreu o mesmo processo de limpeza para a deposição dos filmes das ligas de Co-Fe. O resultado é mostrado na Figura 51 e de fato está de acordo com as hipóteses levantadas. O formato da curva de resistência para o filme de ouro é muito parecido com a dos filmes estudados, o que deixa claro a condução pelo substrato. No estudo aqui apresentado o deslocamento para baixas temperaturas, no ponto em que há inversão na curva em relação ao comportamento das ligas, deve-se ao fato de que a resistência de contato entre o filme de ouro e o silício é menor, uma vez que durante a deposição do filme de ouro não ocorre a formação de uma camada de SiO₂.

Portanto, a medida com o filme de ouro revela que qualitativamente o processo de condução pelo silício é característico do sistema e que a temperatura de inversão da resistência depende das resistências equivalentes entre filme e a interface com o substrato.

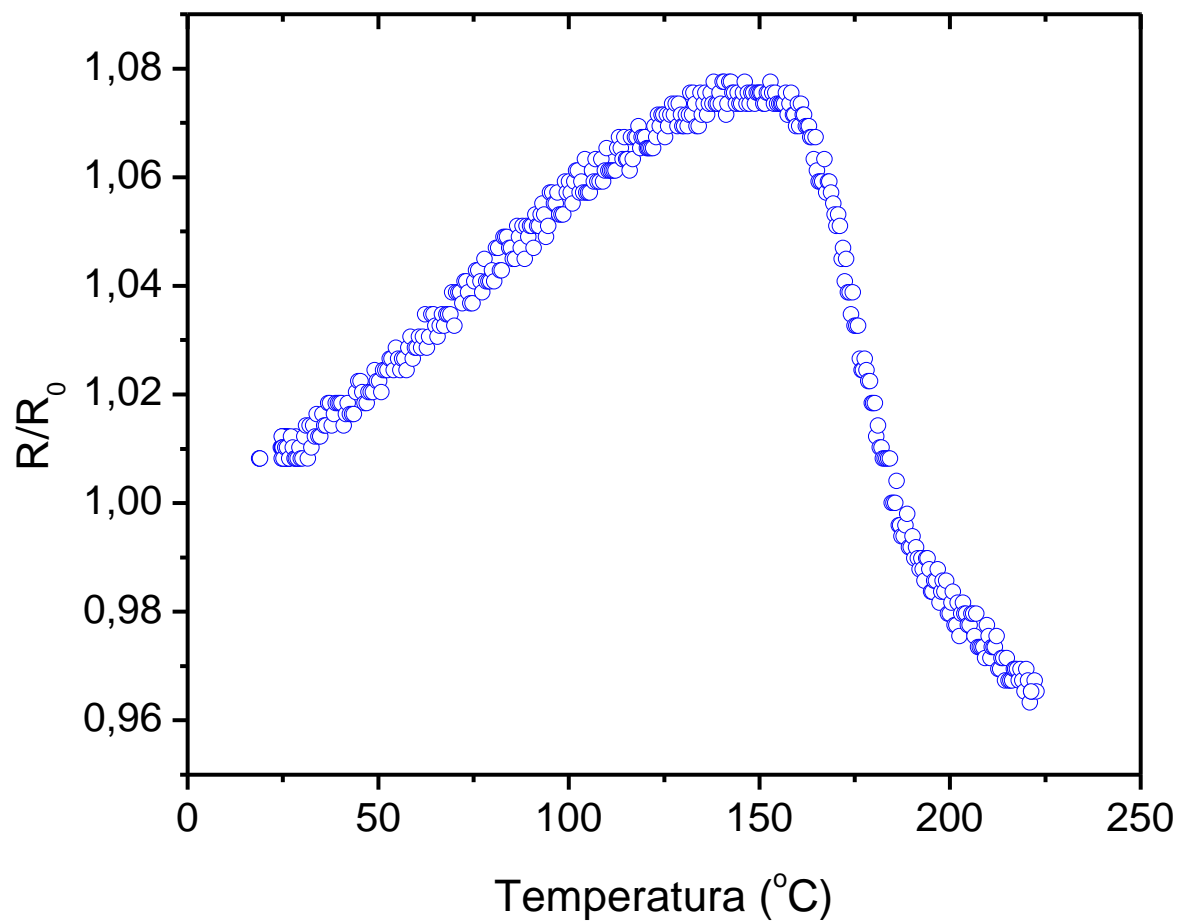


FIGURA 51: RESISTÊNCIA DE UM FILME DE OURO DE APROXIMADAMENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi demonstrado que é possível crescer filmes finos das ligas Co_xFe_{100-x} ($0 \leq x \leq 100$) por eletrodeposição potencioestática assistida por luz sobre Silício monocristalino tipo-n com orientação (111), muito embora haja resultados sobre a eletrodeposição de cobalto e ferro sobre silício monocristalino, até o momento não foi encontrado qualquer relato de um trabalho sistemático sobre a eletrodeposição das ligas de CoFe sobre substrato de silício.

De acordo com os resultados foi comprovado que os filmes crescem com melhor concordância para o modelo de nucleação instantânea. As análises por XRD mostraram que a estrutura cristalina muda com a concentração de cobalto na liga e sofre influência do substrato, conforme pode ser observado devido ao surgimento da fase CFC para baixos percentuais de cobalto na liga.

As análises morfológicas por MEV mostraram que os filmes com altas concentrações de cobalto possuem melhor morfologia, sendo mais uniformes e recobrindo melhor o substrato. Também pelas análises por MEV foi possível observar que a ação da sacarina sódica na concentração de 0,5 g/L, é muito eficaz no nivelamento e melhor acabamento dos filmes da liga até 70 Co at.%, havendo a necessidade de se investigar outras concentrações e até outros aditivos para as outras composições da liga. A análise composicional por EDS mostrou que não ocorre para essas ligas o fenômeno da codeposição anômala, havendo uma relação linear entre composição nominal da solução e composição dos filmes.

Nas ligas $Co_{70}Fe_{30}$ e $Co_{90}Fe_{10}$ foi possível comprovar através de uma investigação microscópica que os filmes crescem a partir de núcleos hemisféricos, o que é uma condição para validar o modelo de nucleação adotado. As análises por AFM mostram que a liga $Co_{90}Fe_{10}$ é um pouco mais rugosa do que a liga $Co_{70}Fe_{30}$. Uma vez que há diferenças morfológicas entre elas, o que está associado ao modo de crescimento, pois para a liga $Co_{70}Fe_{30}$ é do tipo Volmer-Weber ($2D \rightarrow 3D$), e para a liga $Co_{90}Fe_{10}$ do tipo Stranski-Krastanov ($3D$). Os tratamentos térmicos nessas ligas mostraram a possibilidade de se produzir silicetos a partir dos filmes eletrodepositados, embora a influência do substrato dificulte o monitoramento da

formação dessas fases por medidas elétricas. Visto que, a partir de certa temperatura a corrente injetada no filme passa a ser conduzida pelo substrato não fornecendo mais o valor da resistência do filme, o que dificulta o monitoramento da formação das fases de silicetos.

TRABALHOS PUBLICADOS

I.T. Neckel, N. Mattoso, Electrodeposition of Cobalt and Iron Alloy on Hydrogen Terminated Si (111), VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais-SBPMAT, 2008.

I.T. Neckel, N. Matosso, Organic additive effects in electrodeposition of $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ alloy on Si(111), Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors (PASPS V), 2008.

TRABALHOS FUTUROS

- Análise estrutural e morfológica por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X com incidência rasante, das ligas $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ e $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$.
- Otimização das soluções e dos parâmetros de deposição para ligas com composição abaixo de 70 Co at.%, isto para tentar melhorar as características morfológicas dos filmes eletrodepositados.
- Análise morfológica e composicional das amostras submetidas a tratamento térmico, a fim de observar as mudanças morfológicas devido ao tratamento térmico.
- Medidas magnéticas das ligas $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$, antes e depois do tratamento térmico, nas ligas estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P Eitenne, G.Creuzet, A. Friederich e J. Chazelas. **Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices**. Physical Review Letters, 61, 21 (1988)
- ² J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong e R. Meservey. **Large Magnetoresistance at Room Temperature in Magneto thin Film Tunnel Junction**. Physical Review Letters, 74, 16, 3273 (1995)
- ³ Shun-ichi IwAsAKI, **Magnetic Recording by Perpendicular Magnetization Mode**, Proc. Japan Acad., 54, (1978)
- ⁴ S.A.Solin, **Scientific American Brasil**, 30, 78, (2004)
- ⁵ M.Julière. **“Tunneling between ferromagnetic films,”** Phys. Lett. 54, 225, (1975)
- ⁶ Moser, A. et al., **Magnetic recording: advancing into the future**, J. Phys. 35, 157–167, (2002)
- ⁷ Claude Chappert, Albert Fert and Frédéric Nguyen Van Dau, **The emergence of spin electronics in data storage***Nature Materials* , 6, 813-826, (2007)
- ⁸ E. I. Cooper, C. Bonhote, J. Heidmann, Y. Hsu, P. Kem, J. W. Lam, M. Ramasubramanian, N. Robertson, L. T. Romankiw, and H. Xu, **Recent Developments in high-moment electroplated materials for recording heads**, *IBM J. Res. Dev.*, 49, 103, (2005)
- ⁹ W. Schindler and J. Kirschner, **Ultrathin magnetic films: Electrochemistry versus molecular-beam epitaxy**, Phys. Rev. B, 55, 1989, (1997).
- ¹⁰ Stanko R. Brankovic, Xiao Min Yang, Timothy J. Klemmer, and Mike Seigler, **Pulse Electrodeposition of 2.4 T Co₃₇Fe₆₃ Alloys at Nanoscale for Magnetic Recording Application***IEEE transactions on magnetics*, 42, 2, 132, (2006)
- ¹¹ Tokihiko Yokoshima, Kenta Imai, Toshiki Hiraiwa, and Tetsuya Osaka, *Fellow, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, **Preparation of High-Bs Co–Fe Soft Magnetic Thin Films by Electrodeposition**, 40, 4, 2332, (2004)
- ¹² T. Osaka, T. Yokoshima, D. Shiga, K. Imai, and K. Takashima, **A High Moment CoFe Soft Magnetic Thin Film Prepared by Electrodeposition**, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6, 53, (2003)
- ¹³ T. Osaka, T. Yokoshima, D. Shiga, K. Imai, and K. Takashima, **“A high moment CoFe soft magnetic thin film prepared by electrodeposition,”** *J. Electrochem. Soc.*, 6, (2005)

-
- ¹⁴ Xiaomin Liu, Paul Evans, Giovanni Zangari, **Electrodeposited, high-moment magnetic alloys for recording write heads**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 226-230, 2073, (2001)
- ¹⁵ T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, and K. Yamada, **“A soft magnetic CoNiFe film with high saturation magnetic flux density and low coercivity,”** Nature, 392, 6678, 796, (1998).
- ¹⁶ R. Sahingoz, M.P. Hollingworth, M.R.J. Gibbs, S.J. Murdoch, **Magnetoresistance and magnetostriction of Ni₈₁Fe₁₉ and Co₉₀Fe₁₀ mono- and bilayer films**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291, 1059, (2005)
- ¹⁷ C. Y. TING, **Silicide for contacts and interconnects**, IEDM, 51, 110-113, (1984)
- ¹⁸ C. Fitz , M. Goldbach, A. Dupont, S. Schmidbauer, **Silicides as contact material for DRAM applications**Microelectronic Engineering, 82, 460, (2005)
- ¹⁹ Milosavljevic M, Shao G, Lourenco MA, Gwilliam RM, Homewood KP, Edwards SP, Valizadeh R, Colligon JS, **Transition from amorphous to crystalline beta phase in co-sputtered Fe Si₂ films as a function of temperature**, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 98, 12, 1-6, (2005)
- ²⁰ S.L. Cheng, H.Y. Chen, **Enhanced growth of CoSi₂ thin films on (0 0 1)Si with Co/Au/Co sandwich structures**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 441, (2008)
- ²¹ L.Ricq, L. , F. Lallemand, M. P. Gigandet, J. Pagetti, **Influence of sodium saccharin on the electrodeposition and characterization of CoFe magnetic film**, Surface and Coatings Technology 138, 278, (2001)
- ²² D. Berling, P. Bertoncini, M.C. Hanf, A. Mehdaoui, C. Pirri, P. Wetzel, G. Gewinner, B. Loegel. **Magnetic properties in epitaxial binary iron and ternary iron–cobalt silicide thin films grown on Si(1 1 1)**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 212, 323, (2000)
- ²³ Allen J. Bard Larry R. Faulkner **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications** , second edition.
- ²⁴ CHRISTOPHER M. A. BRETT And ANA MARIA OLIVEIRA BRETT **ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications**, Departamento de Quimica, Universidade de Coimbra, Portugal Oxford New York Tokyo OXFORD UNIVERSITY.
- ²⁵ P. W. Atkins, **Physical Chemical**, 5^a edição, Inglaterra, editora Oxford University Press.

-
- ²⁶ Adriane Xavier Araújo, **nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo**, dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina (2005).
- ²⁷ Ademário Íris da Silva Jr. et. tal, **Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência**, Química Nova , 23, (2000)
- ²⁸ <http://www.dec.ufcg.edu.br>, acesso em 12/12/2008.
- ²⁹ E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, **Eletroquímica**, 2ª edição, São Paulo, editora Edusp, (2005).
- ³⁰ Joseph Wang, **Analitical Electrochimistry**, Second Edition , Editora John Wiley & Sons, Inc. (2000).
- ³¹ Silvia M. L. Agostinho* e Ruth F. V. Villamil, Augusto Agostinho Neto, Hernani Aranha, **O Eletrólito Suporte E Suas Múltiplas Funções Em Processos De Eletrodo**, *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 813, (2004)
- ³² B. Scharifker e B. Hills, **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation**, *electrochimica acta*, 28, 7, 879, (1983).
- ³³ Y. Pauleau, Chemical **Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-technologies**, Publicado por Springer, (2002)
- ³⁴ M. C. Vilchenski*, G. C. Silva, A. V. Benedetti and P. T. A. Sumodjo, **Electrodeposition of Co and Co-Fe Films on Platinum and on Copper Substrates**, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 21, 33, (2003)
- ³⁵ Tese de Doutorado de M. L. Munford, **Eletrodeposição de Nanoestruturas Metálicas em Silício Monocristalino**, Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (2002).
- ³⁶ Allongue P., Souteyrand E., **Metal electrodeposition on semiconductors: Part I. Comparison with glassy carbon in the case of platinum deposition**, *J. Electroanal. Chem*, 286, 217, (1990).
- ³⁷ Harrison J. A. e Thirsk H. R., **Electroanalytical Chemistry**, 67, (1971)
- ³⁷ Fleischmann M. e Thirsk H. R., **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, ed Delahay P., Interscience, New York, ch 3 (1963)
- ³⁸ B. D. Cullity. **Elements of X-Ray Diffraction**. California, Addison – Wesley Publisher Company, (1978)
- ³⁹ Bharat Bhushan (Ed.), **Springer Handbook of Nanotechnology**, (2004)

-
- ⁴⁰ G. Binnig, C. Quate, C. Gerber. **Atomic Force Microscope**. Physical Review Letters. 56, 9 , 930, (1986).
- ⁴¹ A. M. Maliska. **Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura**. UFSC, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais.
- ⁴² Leon I. Maissel, Reinhard Gland, **Handbook of Thin Film Technology**, MacGraw-Hill (1970)
- ⁴³ W. R. Runyan, “**Semiconductor Measurements and Instrumentation**”, McGraw-Hill, New York, (1975)
- ⁴⁴ G.W. Trucks, Krishnan Raghavachari, G.S. Higashi, Y.J. Chabal, **Mechanism of HF etching of silicon surfaces: A theoretical understanding of hydrogen passivation**, Phys. Rev. Lett. 65, 504, (1990)
- ⁴⁵ Jack W. Dini Lawrence, **ELECTRODEPOSITION The Materials Science of Coatings and Substrates**, reprint edition, National Laboratory, Livermore. California, (1993)
- ⁴⁶ F. Lallemand, L. Ricq, M. Wery, P. Berçot and J. Pagetti, **Kinetic and Morphological Investigation of CoFe Alloy Electrodeposition in the Presence of Organic Additives**, Surface and Coatings Technology, 179, 314, (2004).
- ⁴⁷ L. Ricq, F. Lallemand, M.P. Gigandet, J. Pagetti, **Influence of sodium saccharin on the electrodeposition and characterization of CoFe magnetic film** Surf. Coat. Technol. 138, 278, (2001).
- ⁴⁸ K.M.yin, B.T. Lin, **effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel, surface and coating and technology**, 76, 205, (1996)
- ⁴⁹ Zech. N.; Landolt. D, **The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in ni-fe plating electrolytes**. *Electrochimica acta*, 45, 21, 3461-3471, (2000)
- ⁵⁰ I.M. Croll, B.A. May, **Effect of Buffering Agents on Structure and Magnetic Properties of Plated Cobalt Films**, , Electrochemical Society Proceedings, 87–17, 295, (1987)
- ⁵¹ A. B. Cézar, dissertação de mestrado, **Monitoramento da Transição de Fase Estrutural CCC-CFC da Liga CoFe100-x Eletrodepositada sobre Cu**, Universidade Federal do Paraná (2006)
- ⁵² E.M. Kakuno, D.H. Mosca, I. Mazzaro, N. Mattoso, W.H. Schreiner, M.A.B. Gomes, Structure, **Composition, and Morphology of Electrodeposited CoFe1-x Alloys**, *J. Electrochem. Soc.* 144, (1997).

-
- ⁵³ K. Sugiura, R. Nakane, S. Sugahara and M. Tanaka, **Schottky Barrier Height of Ferromagnet/Si(001) Junctions**, Applied Physics Letters, 89, 072110, (2006).
- ⁵⁴ V.Fernandes, D.H. Mosca, M.P.Cantão **Estudo das Ligas Binárias CoFe100-x Eletrodepositadas Pelo Método Potenciostático e Galvanostático**, IV Seminário de Materiais no setor Elétrico-SEMEL, (1999).
- ⁵⁵ Massalski.**Phase Diagrams of Binary Alloy Systems**, Amec. Soc. Of Metals Handbook, 8, (1986)
- ⁵⁶ N. Mattoso, V. Fernandes, M. Abbate, W. H. Schreiner, D. H. Mosca. **Structural and Chemical Characterization of Fe-Co Alloys Prepared by electrodeposition. Electrochemical and Solid-State Letters**, 4, (2001)
- ⁵⁷ Xiaomin Liu, Feng Huang, Giovanni Zangari, and Mark L. Weaver, **Mechanical properties of soft, electrodeposited Fe-Co-Ni films for magnetic recording heads**, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 38, 5, 2231, (2002).
- ⁵⁸ F. Milstein, J. Marchall and H. E. Fang.**Theoretical bcc-fcc Transitions in Metals via Bifurcations under Uniaxial Load**. Physical Review Letters, 74, 15, 1995
- ⁵⁹ Masuharu Kato, Susumu Fukase, A. Sato and T.Mori, **FCC to BCC in Thin Iron Film deposited Onto Copper Single Crystals**, Acta Metall, 34, 7, pp. 1179, 1986.
- ⁶⁰ M.T.Kief, W. F Egelhoff, Jr, **FCC (111) to BCC(110) Transition in Epitaxial Fe onto Cu(111)**, J. Vac. Sci. Technol. 11, 4, (1993)
- ⁶¹ H.P. Klug e I.E. Alexander **X-ray Diffraction Procedures: For Poly Crystalline and Cmorphous Materials**, 2nd Edition, (1974)
- ⁶² A. Brenner, **Electrodeposition of Alloys**, 1 - 2, Academic Press, Inc, NY, (1963)
- ⁶³ D. Golodnitsky et al. , **The role of annion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte**, Electrochimica Acta 47, 2707, (2002)
- ⁶⁴ Chih, Wen Chen, **Magnetism and Metallurgy of Soft Materials**, Dover Publications, Inc, New York (1986)
- ⁶⁵ A.Chamberod, J Hillairet, Tran Tech Publications, USA p. 5-6, (1990)
- ⁶⁶ A. Reitzle, F. U. Renner, T. L. Lee, J. Zegenhagen, D. M. Kolb, **Electrochemical growth of copper on well-defined *n*-Si(1 1 1):H**, surfaces Surf. Sci. 576, 19 (2005)

⁶⁷ M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A. A. Pasa, **Electrochemical growth of gold on well-defined vicinal H–Si(1 1 1) surfaces studied by AFM and XRD** , Surf. Sci. 537, 95, (2003)

⁶⁸ William D. Callister, Jr. **Materials Science and Engineering**, John Wiley & Sons, Inc. 7, (2007)

⁶⁹ C. Kittel. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5^a edição. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Editora: Guanabara Dois.

⁷⁰ C. Corvasce, M. Ciappa, D. Barlini, F. Illien, and W. Fichtner , **Measurement of the silicon resistivity at very high temperature with junction isolated van der Pauw structures** , IMTC OM Instrumentation and Measurement Technology Conference Coma. 1, 133, (2004)